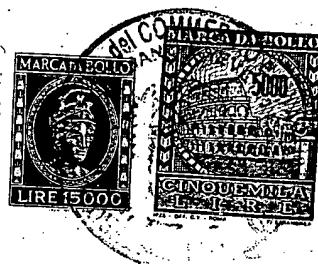




# MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per

N. MI95 A 000317

INV. IND.

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

28 FEB. 1996

Roma

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE  
IL PRIMO DIRIGENTE  
(Dr. Giuseppe Petrucci)

BEST AVAILABLE COPY

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

## MODULO A

UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

marca  
da  
bollo

N.6

## A. RICHIENDENTE (I)

1) Denominazione **HILMONT INCORPORATED**

Residenza

**Wilmington, Delaware, U.S.A.**

codice

2) Denominazione

Residenza

codice

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIENDENTE PRESSO L'U.C.B.

cognome nome **Gaverini Gaetano**

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza **Hilmont Italia S.r.l.**via **Rosellini**

n. 19

città **Milano**cap **20124**(prov) **MI**

## C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO

via

n. 19

città

cap

(prov)

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

1111

gruppo/sottogruppo

111/1111

**"COMPONENTI E CATALIZZATORI PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE OLEFINE".**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI  NO 

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

SE-ISTANZA DATA

N° PROTOCOLLO

1)

3)

**COPIA AUTENTICA**

2)

4)

**b) II Dilegge**

## F. PREFERENZA

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato

S/R

**SCIOLIMENTO RISERVE**Data **01/01/1995** N° Protocollo

1)

1)

2)

2)

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)  PROV. n. pag. **43**

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....

Doc. 2)  PROV. n. tav. 

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

Doc. 3)  PROV. 

lettera d'incarico, programma di lavoro, prospettive di produzione, dati di mercato, .....

Doc. 4)  PROV. 

designazione inventore .....

Doc. 5)  RIS.

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

Doc. 6)  RIS.

autorizzazione o atto di cessione .....

Doc. 7) 

nominativo completo del richiedente .....

SCIOLIMENTO RISERVE  
Data **01/01/1995** N° Protocollo8) attestati di versamento, totale lire **1/565.000,-**

obbligatorio

9) marche da bollo per attestato di brevetto di lire 

obbligatorio

COMPILATO IL **21/02/1995**

FIRMA DEL(I) RICHIENDENTE (I)

**Gaetano Gaverini**CONTINUA SI/NO DEL PRESENTE ATTO SI RICHIENDE COPIA AUTENTICA SI/NO 

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

**Milano**codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

**MI 95/A 000317**

L'anno millenovacento

**novantacinque**

Reg.A

ventuno

**febbraio**

il giorno

del mese di

00

Il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.  fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro  
dell'Ufficio

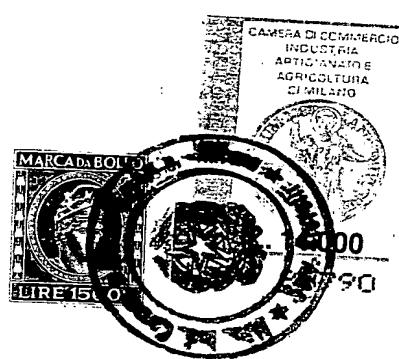
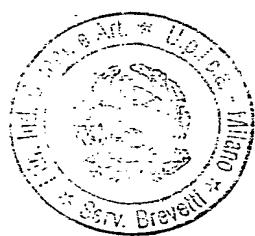
UFFICIALE ROGANTE

**CORTONESI MAURIZIO**

**COPIA AUTENTICA**

p. il Direttore  
(Pier Daniele Melegari)

*P. Daniele Melegari*



## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA 

REG. A

NUMERO BREVETTO 

445269

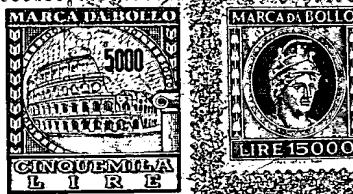
DATA DI DEPOSITO DATA DI RILASIO 

## D. TITOLO

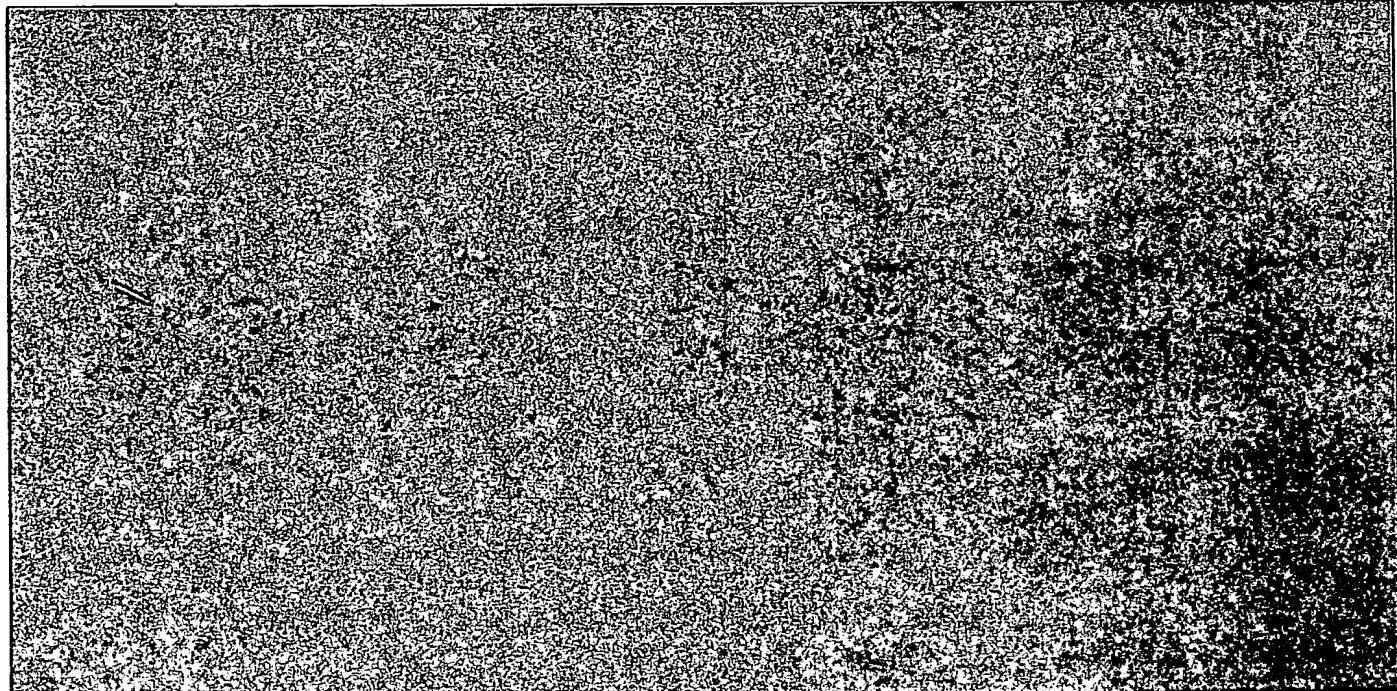
"COMPONENTI E CATALIZZATORI PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE OLEFINE"

## E. RIASSUNTO

Componenti catalitici solidi, composta da un attivatore di magnesio in forma attiva, un composto di titanio e un elettron-donatore scelto tra gli 1,3-ditteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una particolare struttura ciclica o policiclica contenente due o tre insaturazioni, e catalizzatori ottenuti per reazione di tali componenti catalitici solidi con un composto Al-alkilico.



## F. DISEGNO





Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

**"COMPONENTI E CATALIZZATORI PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE OLEFINE"**

a nome HIMONT INCORPORATED di nazionalità americana, con sede in 2801 Centerville Road - New Castle County - Delaware, U.S.A.

\* \* \* \* \*

La presente invenzione riguarda componenti catalitici solidi comprendenti particolari 1,3-dieteri come elettron-donatori interni e i catalizzatori ottenuti da detti componenti.

Nella domanda di brevetto europeo pubblicata n° 361 494 si descrivono componenti catalitici solidi comprendenti un elettron-donatore interno scelto tra eteri contenenti due o più gruppi eterici e aventi particolari caratteristiche di reattività verso il cloruro di magnesio anidro e il  $TiCl_4$ .

I catalizzatori ottenuti da detti componenti catalitici, per reazione degli stessi con un composto alchilico di alluminio possiedono una elevata attività e stereospecificità nella polimerizzazione delle olefine e non richiedono l'uso di elettron-donatori esterni.

Si è ora trovato che facendo reagire un composto alchilico di alluminio con un componente catalitico solido comprendente un dialogenuro di magnesio in forma attiva, un composto di titanio e un elettron-donatore interno scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga

Ricerca di catalizzatori  
di polimerizzazione  
di olefine

ad una particolare struttura ciclica contenente due o tre insaturazioni (struttura ciclopalienica), si ottengono catalizzatori aventi valori di attività insolitamente elevati nella polimerizzazione delle olefine, associati ad alti livelli di stereospecificità.

Infatti gli 1,3-dieteri con struttura ciclopalienica precedentemente citati, che costituiscono una classe non descritta nella domanda di brevetto europeo pubblicata n° 361 494, conferiscono ai suddetti catalizzatori un'attività notevolmente superiore a quella ottenuta impiegando gli eteri noti nell'arte.

L'aggiunta di un elettron-donatore esterno ai suddetti catalizzatori, contenenti gli 1,3-dieteri con struttura ciclopalienica come elettron-donatori interni, permette di ottenere elevatissimi livelli di stereospecificità, mantenendo comunque un'attività elevata. Si ottengono così bilanci di attività e stereospecificità irraggiungibili con gli eteri noti nell'arte.

Un oggetto della presente invenzione è quindi costituito da componenti catalitici solidi comprendenti un alogenuro di magnesio in forma attiva e, supportati sullo stesso, un composto di titanio contenente almeno un legame Ti-alogeno ed un composto elettron-donatore scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una struttura ciclica o policiclica costituita da 5, 6 o 7 atomi di carbonio

BF

o da 5-n o 6-n' atomi di carbonio e rispettivamente, n atomi di azoto e n' eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O, S e Si, dove n è 1 o 2 e n' è 1, 2 o 3, detta struttura contenente due o tre insaturazioni (struttura ciclopolienuica) ed essendo eventualmente condensata con altre strutture cicliche, o sostituita con uno o più sostituenti scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati; cicloalchilici; arilici; arilalchilici; alchilarilici e alogeni, o essendo condensata con altre strutture cicliche e sostituita con uno o più dei suddetti sostituenti che possono anche essere legati alle strutture cicliche condensate; uno o più dei suddetti radicali alchilici, cicloalchilici, arilici, arilalchilici o alchilarilici e le strutture cicliche condensate eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

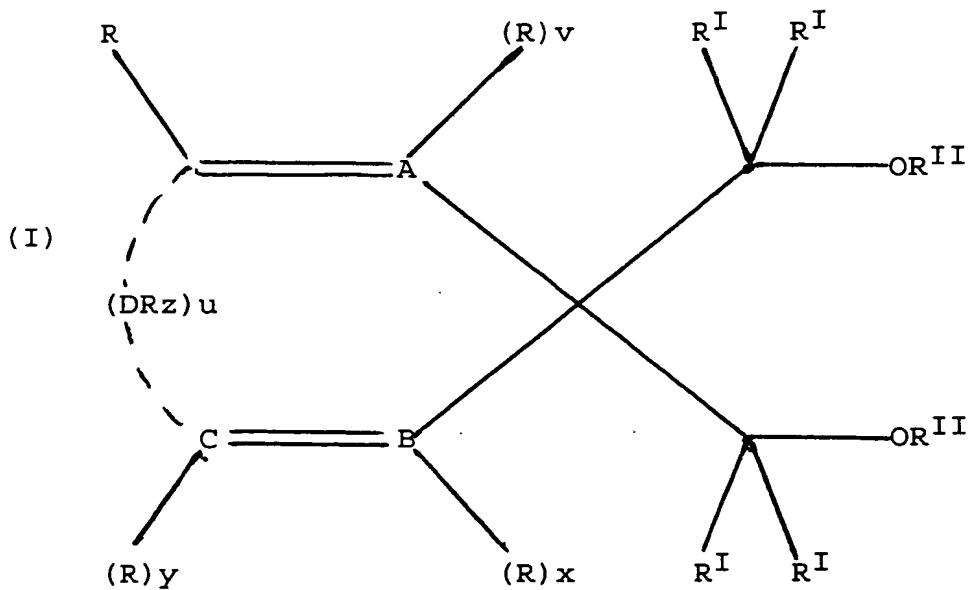
Preferibilmente gli atomi di carbonio in posizione 1 e 3 negli 1,3-dieteri sono secondari.

I suddetti sostituenti sono preferibilmente scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati,  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; arilalchilici e alchilarilici  $C_7-C_{20}$ ; Cl e F.

Gli eteroatomi eventualmente presenti nei radicali alchilici, cicloalchilici, arilici, arilalchilici, alchilarilici e/o nelle strutture cicliche condensate sono preferibilmente scelti nel gruppo consistente di N; O; S; P;

Si e alogenzi, in particolare Cl e F.

Nell'ambito dei suddetti 1,3-dieteri con struttura ciclopolienuica sono particolarmente preferiti i composti di formula:



dove A, B, C e D sono atomi di carbonio o eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O e S; v, x e y sono 0 o 1; u e z sono 0 o 1 o 2;

a condizione che quando u=0:

- i) A, B e C sono atomi di carbonio e v, x e y sono uguali a 1; oppure
- ii) A è un atomo di azoto, B e C sono atomi di carbonio, v è uguale a 0 e x e y sono uguali a 1; oppure
- iii) A e B sono atomi di azoto, C è un atomo di carbonio, v e x sono uguali a 0 e y è uguale a 1; oppure
- iv) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, v e x sono uguali a 1 e y è uguale a 0;



CF

quando  $u = 1$ :

- a) A, B, C e D sono atomi di carbonio, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 2; oppure
- b) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, D è un atomo di ossigeno, v e x sono uguali a 1, y e z sono uguali a 0; oppure
- c) A, B e C sono atomi di carbonio, D è un atomo di ossigeno, azoto, zolfo o silicio, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 0 quando D è un atomo di ossigeno o zolfo, uguale a 1 quando D è un atomo di azoto e uguale a 2 quando D è un atomo di silicio;

quando  $u = 2$

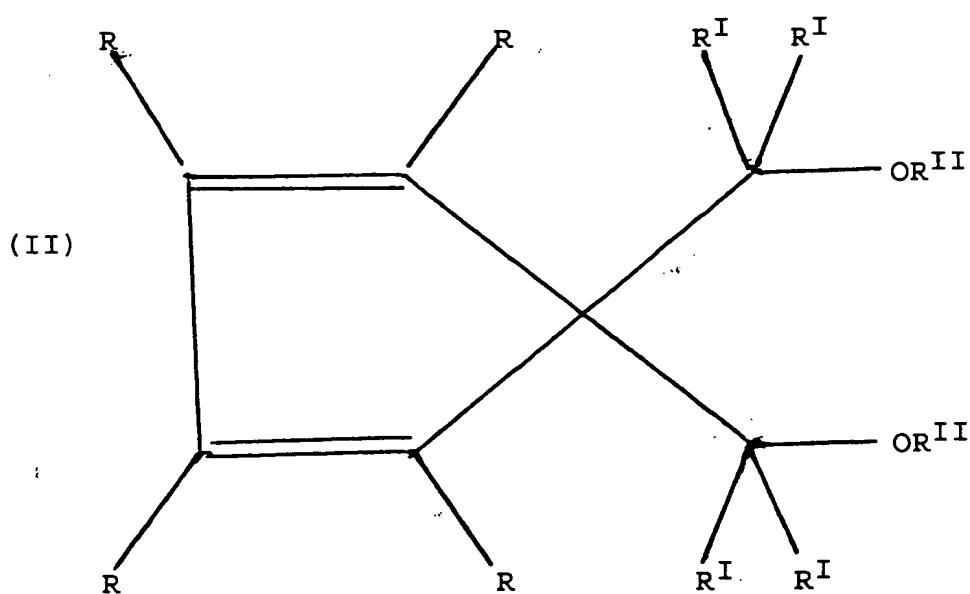
A, B e C sono atomi di carbonio, D rappresenta due atomi di carbonio legati tra loro da un singolo o doppio legame, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 1 quando la coppia di atomi di carbonio D è legata da un doppio legame e uguale a 2 quando la stessa è legata da un legame singolo;

i radicali R e  $R^I$  uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; alogeni, preferibilmente Cl e F; radicali alchilici, lineari o ramificati  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; alchilarilici e arilalchilici  $C_7-C_{20}$ ; i radicali  $R^{II}$ , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati,  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; alchilarilici e

arilalchilici  $C_7-C_{20}$ , e due o più dei radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali  $R^{III}$  scelti nel gruppo consistente di alogeni, preferibilmente Cl e F; radicali alchilici, lineari o ramificati,  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; arilalchilici e alchilarilici  $C_7-C_{20}$ ; detti radicali da R a  $R^{III}$  eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

Preferibilmente nei composti di formula (I) tutti i radicali  $R^I$  sono idrogeno e i due radicali  $R^{II}$  sono metile; gli eteroatomi eventualmente presenti nei radicali da R a  $R^{III}$  sono preferibilmente scelti nel gruppo consistente di N; O; S; P; Si e alogeni, in particolare Cl e F.

Una classe più ristretta dei composti di formula (I) è costituita dai composti di formula:



dove i radicali da  $R$  a  $R^{II}$  hanno il significato precedentemente definito per la formula (I), compresi i casi preferiti.

In particolare due o più dei radicali R possono essere legati tra di loro a formare una o più strutture cicliche condensate, preferibilmente benzeniche, eventualmente sostituite da radicali R<sup>III</sup>.

Esempi specifici di composti compresi nella formula (II) sono:

1,1-bis(metossimetil)-ciclopentadiene;  
1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadiene;  
1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadiene;  
1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadiene;  
1,1-bis(metossimetil)-3,4-diciclopentilciclopentadiene;  
1,1-bis(metossimetil)indene;  
1,1-bis(metossimetil)-2,3-dimetilindene;  
1,1-bis(metossimetil)-4,5,6,7-tetraidroindene;  
1,1-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindene;  
1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetilindene;  
1,1-bis(metossimetil)-3,6-dimetilindene;  
1,1-bis(metossimetil)-4-fenilindene;  
1,1-bis(metossimetil)-4-fenil-2-metilindene;  
1,1-bis(metossimetil)-4-cicloesilindene;  
1,1-bis(metossimetil)-7-(3,3',3"-trifluoropropil)indene;  
1,1-bis(metossimetil)-7-trimetilsililindene;  
1,1-bis(metossimetil)-7-trifluorometilindene;

1,1-bis (metossimetil) -4,7-dimetil-4,5,6,7-tetraidroindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -7-metilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -7-ciclopentilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -7-isopropilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -7-cicloesilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -7-t.butilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -7-t.butil-2-metilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -7-fenilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -2-fenilindene;  
 1,1-bis (metossimetil) -1-H-benz [e] indene;  
 1,1-bis (metossimetil) -1-H-2-metilbenz [e] indene;  
 9,9-bis (metossimetil) fluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -2,3,6,7-tetrametilfluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -2,3,4,5,6,7-esafluorofluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -2,3-benzofluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -2,3,6,7-dibenzofluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -2,7-diisopropilfluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -1,8-diclorofluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -2,7-diciclopentilfluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -1,8-difluorofluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -1,2,3,4-tetraidrofluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -1,2,3,4,5,6,7,8-ottaidrofluorene;  
 9,9-bis (metossimetil) -4-t.butilfluorene.

Altri esempi di 1,3-dieteri con struttura ciclopolidienica  
 compresi nelle precedenti definizioni sono:





1,1-bis(1'-butossietil)-ciclopentadiene;  
1,1-bis(1'-isopropossi-n.propil)ciclopentadiene;  
1-metossimetil-1-(1'-metossietil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadiene;  
1,1-bis( $\alpha$ -metossilbenzil)indene;  
1,1-bis(fenossimetil)indene;  
1,1-bis(1'-metossietil)-5,6-dicloroindene;  
1,1-bis(fenossimetil)-3,6-dicloesilindene;  
1-metossimetil-1-(1'-metossietil)-7-t.butilindene;  
1,1-bis[2-(2'-metossipropil)]-2-metilindene;  
3,3-bis(metossimetil)-3-H-2-metilbenz[e]indene;  
9,9-bis( $\alpha$ -metossibenzil)fluorene;  
9,9-bis(1'-isopropossi-n.butil)-4,5-difenilfluorene;  
9,9-bis(1'-metossietil)fluorene;  
9-(metossimetil)-9-(1'-metossietil)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;  
9-metossimetil-9-pentossimetilfluorene;  
9-metossimetil-9-etossimetilfluorene;  
9-metossimetil-9-(1'metossietil)-fluorene;  
9-metossimetil-9-[2-(2-metossipropil)]-fluorene;  
1,1-bis(metossimetil)-2,5-cloesadiene;  
1,1-bis(metossimetil)benzonafitene;  
7,7-bis(metossimetil)-2,5-norbornadiene;  
9,9-bis(metossimetil)-1,4-metandiidronafitalene;  
4,4-bis(metossimetil)-4H-ciclopenta[d,e,f] fenantrene;

G

9,9-bis(metossimetil)-9,10-diidroantracene;  
7,7-bis(metossimetil)-7-H-benz[d, e] antracene;  
1,1-bis(metossimetil)-1,2-diidronaftalene;  
4,4-bis(metossimetil)-1-fenil-3,4-diidronaftalene;  
4,4-bis(metossimetil)-1-fenil-1,4-diidronaftalene;  
5,5-bis(metossimetil)-1,3,6-cicloptatriene;  
5,5-bis(metossimetil)-10,11-diidro-5H-dibenzo[a,d]cicloptene;  
5,5-bis(metossimetil)-5-H-dibenzo[a,d]cicloptene;  
9,9-bis(metossimetil)xantene;  
9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilxantene;  
9,9-bis(1'metossiisobutil)tioxantene;  
4,4-bis(metossimetil)-1,4-pirano;  
9,9-bis(metossimetil)-N-t.butil-9,10-diidroacridina;  
4,4-bis(metossimetil)-1,4 cromene;  
4,4-bis(metossimetil)-1,2,4-ossazina;  
1,1-bis(metossimetil)benzo-2,3,1-ossazina;  
5,5-bis(metossimetil)-1,5-pirindina;  
5,5-bis(metossimetil)-6,7-dimetil-1,5-pirindina;  
2,2-bis(metossimetil)-3,4,5-trifluoroisopirrolo;  
4,4-bis(1'metossietil)benzo-N-fenil-1,4-diidropiridina.

Gli 1,3-dieteri con struttura ciclopolienuica impiegati nei componenti catalitici della presente invenzione possono essere preparati sintetizzando dapprima il ciclopoliendimetilolo, per reazione del ciclopoliene desiderato con paraformaldeide in presenza di sodio alcolato (come descritto da B. WESSLEN, ACTA

G

CHEM. SCAND. 21 (1967) 718-20) e successivamente trasformando il dimetilol derivato nel corrispondente ditere mediante alchilazione, cicloalchilazione o arilazione secondo tecniche note, per esempio per reazione del dimetilol derivato con un alogenuro di alchile, cicloalchile o arile, in presenza di una base forte, come NaH in un opportuno solvente, come tetraidrofuran.

La preparazione dei componenti catalitici della presente invenzione viene effettuata secondo vari metodi.

Ad esempio l'aleogenuro di magnesio (impiegato allo stato anidro, contenente meno dell'1% di acqua), il composto di titanio ed il ditere vengono macinati insieme in condizioni in cui si ha attivazione dell'aleogenuro di magnesio; il prodotto macinato viene poi fatto reagire una o più volte con  $TiCl_4$  in eccesso, eventualmente in presenza di ditere, a temperatura tra 80 e 135°C e poi ripetutamente lavato con un idrocarburo (per esempio esano) fino alla scomparsa degli ioni cloro.

Secondo un altro metodo l'aleogenuro di magnesio anidro viene preattivato secondo metodi noti e poi fatto reagire con un eccesso di  $TiCl_4$  contenente il ditere ed eventualmente un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico, aromatico o clorurato (ad esempio: esano, eptano, cicloesano toluene, etilbenzene, clorobenzene, dicloroetano). Si opera anche in questo caso a temperatura tra 80 e 135°C. La reazione con

TiCl<sub>4</sub>, in presenza od assenza di dietere, viene eventualmente ripetuta ed il solido viene poi lavato con esano per eliminare il TiCl<sub>4</sub> non reagito.

Secondo un altro metodo un addotto MgCl<sub>2</sub>.nROH (in particolare sotto forma di particelle sferoidali) in cui n è in genere compreso tra 1 e 3 ed ROH è un alcol, per esempio etanolo, butanolo, isobutanolo, viene fatto reagire con un eccesso di TiCl<sub>4</sub> contenente il dietere ed eventualmente un solvente idrocarburico dei tipi suddetti. La temperatura di reazione è inizialmente di 0-25°C e viene successivamente aumentata a 80 - 130°C. Dopo reazione, il solido viene fatto reagire ancora una volta con TiCl<sub>4</sub>, in presenza o in assenza di dietere, e viene poi separato e lavato con un idrocarburo fino alla scomparsa degli ioni cloro.

Secondo un ulteriore metodo, alcolati o cloroalcolati di magnesio (i cloroalcolati preparati, in particolare, secondo il brevetto U.S.A. No. 4,220,554) vengono fatti reagire con TiCl<sub>4</sub> in eccesso contenente il dietere operando nelle condizioni di reazione sopra descritte.

Secondo un altro metodo, complessi di alogenuri di magnesio con alcolati di titanio (il complesso MgCl<sub>2</sub>.2 Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> è un esempio rappresentativo) vengono fatti reagire, in soluzione idrocarburica, con TiCl<sub>4</sub> in eccesso contenente il dietere; il prodotto solido che si separa viene ulteriormente fatto reagire con un eccesso di TiCl<sub>4</sub>, in presenza o in assenza



di dietere, e poi separato e lavato con esano. La reazione con  $TiCl_4$  viene condotta a temperatura tra 80 e 130°C.

Secondo una variante, il complesso tra  $MgCl_2$  e l'alcolato di titanio viene fatto reagire in soluzione idrocarburica con un idropolisilossano; il prodotto solido che si separa viene fatto reagire a 50°C con tetracloruro di silicio contenente il dietere; il solido viene poi fatto reagire con  $TiCl_4$  in eccesso, in presenza o in assenza di dietere operando a 80-130°C.

Indipendentemente dallo specifico metodo di preparazione è preferibile, dopo l'ultima reazione con  $TiCl_4$  in presenza del dietere, separare il solido ottenuto (per esempio per filtrazione) e farlo reagire con un eccesso di  $TiCl_4$  a temperatura tra 80 e 135°, prima dei lavaggi con il solvente idrocarburico.

Il rapporto molare  $MgCl_2$ /dietere impiegato nelle reazioni sopra indicate è in genere compreso tra 4:1 e 12:1.

Il dietere si fissa sull'alogenuro di magnesio in quantità compresa in genere tra il 5 ed il 20% molare.

Nei componenti catalitici dell'invenzione il rapporto  $Mg/Ti$  è in genere compreso tra 30:1 e 4:1.

I composti di titanio utilizzabili per la preparazione dei componenti catalitici sono gli alogenuri e gli alogenoalcolati. Il tetracloruro di titanio è il composto preferito. Risultati soddisfacenti si possono anche ottenere con i

S. S. 1974 G.M. G

trialogenuri, in particolare  $TiCl_3$  HR,  $TiCl_3$  ARA, e con gli alogenuri alcolati, quali  $TiCl_3$  OR, in cui R è ad esempio un radicale fenilico.

Le reazioni sopra indicate portano alla formazione di alogenuro di magnesio in forma attiva. Oltre a queste reazioni sono ben note in letteratura altre reazioni che portano alla formazione di alogenuro di magnesio in forma attiva a partire da composti di magnesio differenti dagli alogenuri.

La forma attiva degli alogenuri di magnesio presenti nei componenti catalitici dell'invenzione è riconoscibile dal fatto che nello spettro ai raggi X del componente catalitico non è più presente la riflessione di maggior intensità che compare nello spettro degli alogenuri di magnesio non attivati (aventi area superficiale inferiore a  $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ma al suo posto compare un alone con il massimo di intensità spostato rispetto alla posizione della riflessione di maggiore intensità, oppure dal fatto che la riflessione di maggiore intensità presenta un'ampiezza a mezza altezza di almeno il 30% superiore a quella della corrispondente riflessione dell'aleogenuro di Mg non attivato. Le forme più attive sono quelle in cui nello spettro ai raggi X del componente catalitico compare l'alone.

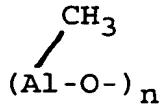
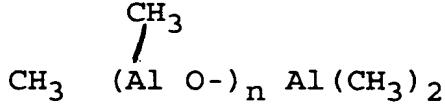
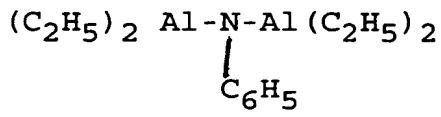
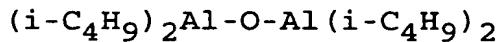
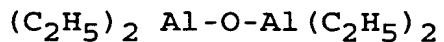
Tra gli alogenuri di magnesio, il cloruro è il composto preferito. Nel caso delle forme più attive del cloruro di magnesio l'alone compare al posto della riflessione che nello spettro del cloruro di magnesio non attivo si presenta alla

distanza interplanare di 2,56 Å.

I componenti catalitici dell'invenzione formano, per reazione con composti Al-alchilici, catalizzatori utilizzabili nella polimerizzazione di olefine  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , in cui R è idrogeno od un radicale alchilico con 1-6 atomi di carbonio od un radicale arilico, o di miscele di dette olefine tra di loro e/o con diolefine.

I composti Al-alchilici comprendono Al-trialchili quali Al-trietile, Al-triisobutile, Al-tri-n-butile, Al-triottile. Sono utilizzabili anche composti Al-alchilici lineari o ciclici contenenti due o più atomi di Al legati tra di loro per mezzo di atomi di O, N o S.

Esempi di questi composti sono:



in cui  $n$  è un numero compreso tra 1 e 20.

Possono pure essere utilizzati composti  $\text{AlR}_2\text{OR}'$  in cui  $\text{R}'$  è un radicale arilico sostituito in posizione 2 e/o 6 ed  $\text{R}$  è

un radicale alchilico con 1-6 atomi di carbonio, o composti  $\text{AlR}_2\text{H}$ .

Il composto Al-alchilico viene impiegato in rapporti Al/Ti compresi in genere tra 1 e 1000.

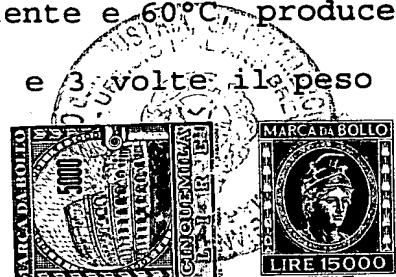
I composti trialchilici possono essere impiegati anche in miscela con alogenuri di Al-alchile, quali  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  e  $\text{AlEt}_{3/2}\text{Cl}_{3/2}$ .

La polimerizzazione delle olefine viene effettuata con metodi noti operando in fase liquida, costituita da uno o più monomeri o da una soluzione di uno o più monomeri in solvente idrocarburico alifatico o aromatico, oppure in fase gas, od anche combinando stadi di polimerizzazione in fase liquida e in fase gas.

La temperatura di (co)polimerizzazione è in genere compresa tra 0°C e 150°C; in particolare tra 60° e 100°C. Si opera a pressione atmosferica o superiore.

I catalizzatori possono venire precontattati con piccole quantità di olefine (prepolimerizzazione). La prepolimerizzazione migliora sia le prestazioni dei catalizzatori che la morfologia dei polimeri.

La prepolimerizzazione viene realizzata mantenendo il catalizzatore in sospensione in un solvente idrocarburico (per esempio esano o eptano), aggiungendo una olefina e quindi operando a temperature tra quella ambiente e 60°C, producendo quantità di polimero comprese tra 0,5 e 3 volte il peso del

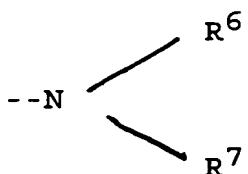


4

catalizzatore. La prepolymerizzazione può anche essere effettuata in monomero liquido, nelle condizioni di temperatura sopra indicate, producendo quantità di polimero che possono arrivare fino a 1000 g per g di componente catalitico.

Nel caso della polimerizzazione stereoregolare delle olefine, in particolare del propilene, può essere conveniente impiegare insieme al composto Al-alchilico anche un elettron-donatore esterno scelto tra i composti di silicio contenenti almeno un legame Si-OR<sup>3</sup> (R<sup>3</sup> = radicale idrocarburico); 2,2,6,6-tetrametil-piperidina, 2,6-diisopropilpiperidina, esteri di acidi carbossilici, come etilparatoluato e etilbenzoato, e polieteri differenti dagli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una struttura ciclica o policiclica formata da 5, 6 o 7 atomi e contenente due o tre insaturazioni.

Preferibilmente i composti di silicio hanno formula R<sup>4</sup><sub>n</sub>Si(OR<sup>5</sup>)<sub>4-n</sub> in cui n è 1 o 2; il radicale o i radicali R<sup>4</sup>, uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalchilici C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, arilici C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, alchilarilici o arilalchilici C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, radicali



dove R<sup>6</sup> e R<sup>7</sup>, uguali o differenti, hanno lo stesso significato sopra definito per R<sup>4</sup>, oppure sono legati fra loro per formare

G

una struttura ciclica; i radicali  $R^5$ , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici con 1-6 atomi di carbonio.

Eventualmente i radicali da  $R^4$  a  $R^7$  possono contenere uno o più alogenzi, in particolare Cl e F, in sostituzione di atomi di idrogeno.

Esempi di questi composti sono:

$(t\text{-Butil})_2 Si(OCH_3)_2$ ;

$(Cicloesil)_2 Si(OCH_3)_2$ ;

$(Isopropil)_2 Si(OCH_3)_2$ ;

$(sec\text{-Butil})_2 Si(OCH_3)_2$ ;

$(Cicloesil)(Metil) Si(OCH_3)_2$ ;

$(Ciclopentil)_2 Si(OCH_3)_2$ ;

$(iso\text{-Propil})(Metil) Si(OCH_3)_2$

$(n\text{-Butil})_2 Si(OCH_3)_2$

$(iso\text{-Butil})_2 Si(OCH_3)_2$

$(sec\text{-Butil})_2 Si(OCH_3)_2$

$(t\text{-Butil})(Metil) Si(OCH_3)_2$

$(t\text{-Amil})(Metil) Si(OCH_3)_2$

$(t\text{-Esil})(Metil) Si(OCH_3)_2$

$(2\text{-Norbornil})(Metil) Si(OCH_3)_2$

$(t\text{-Butil})(Ciclopentil) Si(OCH_3)_2$

$(2\text{-Norbornil})(Ciclopentil) Si(OCH_3)_2$

$(t\text{-Butil}) Si(OCH_3)_3$

$(t\text{-Butil}) Si(OC_2H_5)_3$

(2-Norbornil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

(2-Norbornil) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

(t-Esil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

(t-Esil) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

(t-Butil) (2-Metilpiperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(t-Butil) (3-Metilpiperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(t-Butil) (4-Metilpiperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(t-Esil) (Piperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(t-Esil) (Pirrolidinil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(Metil) (3,3,3-Trifluoropropil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(iso-Propil) (3,3,3-Trifluoropropil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(n-Butil) (3,3,3-Trifluoropropil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(iso-Butil) (3,3,3-Trifluoropropil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(sec-Butil) (3,3,3-Trifluoropropil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(t-Butil) (3,3,3-Trifluoropropil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(3,3,3-Trifluoropropil) (Piperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(3,3,3-Trifluoropropil) (2-Metilpiperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

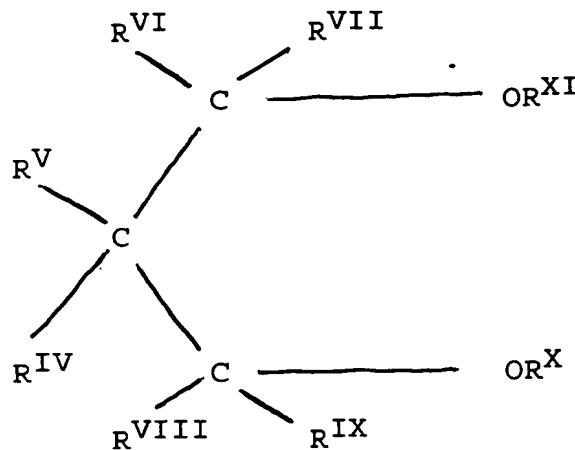
(3,3,3-Trifluoropropil) (2-Etilpiperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(3,3,3-Trifluoropropil) (3-Metilpiperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(3,3,3-Trifluoropropil) (4-Metilpiperidil) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(3,3,3-Trifluoropropil)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Esempi di dieteri preferibilmente utilizzabili come  
elettron-donatori esterni sono i composti di formula



in cui  $R^IV$ ,  $R^V$ ,  $R^VI$ ,  $R^VII$ ,  $R^VIII$  e  $R^IX$  sono uguali o differenti e sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; radicali alchilici, lineari o ramificati,  $C_1-C_{18}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{18}$ ; arilici  $C_6-C_{18}$ ; arilalchilici o alchilarilici  $C_7-C_{18}$ , a condizione che  $R^IV$  e  $R^V$  non siano entrambi idrogeno;  $R^X$  e  $R^{XI}$  hanno lo stesso significato di  $R^IV$  e  $R^V$  eccetto l'idrogeno, a condizione che quando i radicali da  $R^V$  a  $R^IX$  sono idrogeno e  $R^X$  e  $R^{XI}$  sono metile,  $R^IV$  non sia metile; inoltre uno o più dei radicali da  $R^VI$  a  $R^{XI}$  possono essere legati a formare una struttura ciclica.

Preferibilmente nella suddetta formula  $R^X$  e  $R^{XI}$  sono metile e  $R^IV$  e  $R^V$ , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di isopropile; isobutile; t-butile; cicloesile; isopentile; cicloesiletile; pentile; ciclopentile; eptile; 1,5-dimetilesile; 3,7-dimetilottile; fenile; cicloesilmetile e propile.

Esempi specifici dei suddetti dieteri sono:  
 2,2-diisobutil-1,3-dimetossipropano; 2-isopropil-2-isopentil-





1,3-dimetossipropano; 2,2-diisopropil-1,3-dimetossipropano;  
2-isopropil-2-cicloesilmetil-1,3-dimetossipropano;  
2,2-difenil-1,3-dimetossipropano.

Ulteriori esempi di dieteri aventi la suddetta formula sono riportati nella domanda di brevetto europeo pubblicata n. 362 705.

Il rapporto molare tra composto Al-alchilico ed elettron-donatore esterno è in genere compreso tra 5:1 e 100:1 e preferibilmente tra 10:1 e 30:1; tale rapporto può variare più ampiamente, da 0,5:1 a 100:1, nella fase di prepolimerizzazione.

Come già indicato i catalizzatori trovano particolare applicazione nella polimerizzazione delle olefine  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  in cui R è un radicale alchilico con 1-6 atomi di carbonio o arilico. In particolare questi catalizzatori sono adatti alla polimerizzazione del propilene o alla sua copolimerizzazione con etilene o altre  $\alpha$ -olefine.

Conducendo la polimerizzazione in monomero liquido e operando con rapporti Al/Ti inferiori a 50, è possibile ottenere, grazie all'elevata produttività dei catalizzatori della presente invenzione, polimeri e copolimeri del propilene iperpuri, adatti all'uso in campo elettronico (capacitor grade).

I catalizzatori della presente invenzione sono anche adatti alla produzione di polietileni e di copolimeri

dell'etilene con alfa olefine, quali butene-1, esene-1 ed ottene-1.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo e non limitativo del trovato.

Negli esempi, se non diversamente indicato, le percentuali sono espresse in peso.

Il melt index L per il polipropilene (MFR/L) è determinato secondo la norma ASTM D1238.

Le viscosità intrinseche [η] sono determinate in tetralina a 135°C.

Per la determinazione della frazione insolubile in xilene a 25°C (X.I. %), 2,5 g di polimero vengono scolti in agitazione in 250 ml di xilene a 135°C e, dopo 20 minuti, si lascia raffreddare a 25°C. Dopo 30 minuti il polimero precipitato viene filtrato ed essicato a pressione ridotta a 80°C sino a peso costante.

#### Sintesi del 9,9-bis(idrossimetil)fluorene

In un pallone da 500 ml in ambiente anidro si introducono nell'ordine: 100 ml di dimetil solfossido (DMSO) distillato su CaH, 8 g di paraformaldeide (anidrificata a temperatura ambiente e a pressione di 2 torr per 8 ore) e 1,4 g di etilato sodico sciolto in 6 ml di etanolo.

Dopo aver raffreddato la sospensione con bagno di ghiaccio (la temperatura di fusione della miscela DMSO/EtOH è di 13°C), mantenendo in agitazione la sospensione, si aggiungono nell'ar-

co di 30 secondi 100 ml di una soluzione di 16 g di fluorene in DMSO.

Dopo 3 minuti dall'inizio dell'aggiunta della soluzione di fluorene in DMSO si spegne la reazione con 1,5 ml di HCl al 37% e poi si diluisce con 400 ml di acqua.

Si satura la miscela con NaCl e si estrae il 9,9-bis(idrossimetil)fluorene con acetato di etile, poi si anidrifica la fase organica con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e si evapora il solvente. Dopo cristallizzazione da toluene si ottengono 15,2 g di prodotto (resa: 70%).

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ , a 200 MHz e usando TMS come standard interno, dà i seguenti segnali:

7,77 ppm,	doppietto,	2H aromatici
7,62 ppm,	doppietto,	2H aromatici
7,41 ppm,	tripletto,	2H aromatici
7,32 ppm,	tripletto,	2H aromatici
3,99 ppm,	doppietto,	4H $\text{CH}_2$
0,25 ppm,	tripletto,	2H OH.

#### Sintesi del 9,9-bis(metossimetil)fluorene

In un pallone da 100 ml si immettono in ambiente d'azoto nell'ordine: 30 ml di tetraidrofuran (THF), 11,3 g di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene e 31,1 ml di  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Mantenendo l'agitazione e operando a temperatura ambiente, si aggiungono nell'arco di 2 ore e 30 minuti 4 g di NaH al 60% in peso in olio minerale e poi si lascia reagire ancora per 1

ora e 30 minuti.

Mediante distillazione si recupera il  $\text{CH}_3\text{I}$  non reagito e si diluisce il grezzo con 100 ml di acqua; si filtra il solido surnatante e lo si essicca sotto vuoto a  $40^\circ\text{C}$ . Dopo cristallizzazione da etanolo si ottengono 11,3 g di prodotto (resa: 90%).

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  in  $\text{CDCl}_3$ , a 200 MHz e usando TMS come standard interno, dà i seguenti segnali:

7,75 ppm, doppietto, . 2H aromatici  
7,65 ppm, doppietto, 2H aromatici  
7,39 ppm, tripletto, 2H aromatici  
7,29 ppm, tripletto, 2H aromatici  
3,64 ppm, singoletto, 4H  $\text{CH}_2$   
3,35 ppm, singoletto, 6H  $\text{CH}_3$ .

#### Esempio 1

In un reattore cilindrico in vetro della capacità di 500 ml, munito di setto filtrante, si introducono a  $0^\circ\text{C}$  225 ml di  $\text{TiCl}_4$  e, in agitazione nel corso di 15 minuti, 10,1 g (54 mmoli) di  $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  microsferoidale ottenuto come di seguito descritto.

Al termine dell'aggiunta, si innalza la temperatura a  $70^\circ\text{C}$  e si introducono 9 mmoli di 9,9-bis(metossimetil)fluorene.

La temperatura viene aumentata a  $100^\circ\text{C}$  e, dopo 2 ore, si allontana il  $\text{TiCl}_4$  per filtrazione. Si aggiungono altri 200 ml di  $\text{TiCl}_4$  e 9 mmoli di 9,9-bis(metossimetil)fluorene; dopo 1 ora a  $120^\circ\text{C}$  si filtra nuovamente e si aggiungono altri 200 ml di



$TiCl_4$ , proseguendo il trattamento a  $120^\circ C$  ancora per un'altra ora; infine si filtra e si lava a  $60^\circ C$  con n-eptano fino a scomparsa degli ioni cloro nel filtrato. Il componente solido catalitico così ottenuto contiene:  $Ti = 3,5\%$  in peso; 9,9-bis(metossimetil)fluorene =  $16,2\%$  in peso.

L'addotto  $MgCl_2 \cdot 2,1C_2H_5OH$  in forma microsferoidale viene preparato come segue.

48 g di  $MgCl_2$  anidro, 77 g di  $C_2H_5OH$  anidro e 830 ml di kerosene vengono caricati, sotto gas inerte e a temperatura ambiente, in una autoclave di 2 l munita di agitatore a turbina e tubo pescante. Si scalda a  $120^\circ C$  sotto agitazione, e si forma l'addotto tra  $MgCl_2$  e l'alcol che fonde e resta miscelato al disperdente. All'interno dell'autoclave viene mantenuta una pressione di azoto di 15 atmosfere. Il tubo pescante dell'autoclave è riscaldato esternamente a  $120^\circ C$  con una camicia riscaldante e ha un diametro interno di 1 mm e lunghezza di 3 metri tra gli estremi della camicia riscaldante.

Si fa quindi fluire la miscela lungo il tubo ad una velocità di circa 7m/sec.

All'uscita del tubo viene raccolta la dispersione in un pallone agitato di capacità 5 l contenente 2,5 l di kerosene, raffreddato esternamente in una camicia mantenuta alla temperatura iniziale di  $-40^\circ C$ .

La temperatura finale dell'emulsione è di  $0^\circ C$ .

Il prodotto solido sferulizzato che costituiva la fase dispersa

G

dell'emulsione viene separato per decantazione e filtrazione, lavato con eptano ed essiccato.

Tutte queste operazioni vengono effettuate in atmosfera di gas inerte.

Si ottengono 130 g di  $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$  sotto forma di particelle solide sferiche di diametro massimo inferiore o uguale a 50 micron.

Il prodotto così ottenuto viene poi dealcolato a temperature crescenti gradualmente da 50°C a 100°C in corrente di azoto fino a portare il contenuto di alcol a 2,1 moli per mole di  $MgCl_2$ .

In un'autoclave della capacità di 4 l, previamente bonificata con propilene gassoso a 70°C per 1 ora, vengono introdotti a temperatura ambiente ed in corrente di propilene, 70 ml di n-esano anidro contenente 7 mmoli di alluminio trietile e 4 mg del componente catalitico solido preparato come più sopra descritto. Si chiude l'autoclave, si introducono 1,7 Nl di idrogeno e 1,2 kg di propilene liquido; si avvia l'agitatore ed, in 5 minuti, si innalza la temperatura a 70°C. Dopo 2 ore a 70°C, si interrompe l'agitazione, si allontana il monomero non polimerizzato e si raffredda a temperatura ambiente. Dall'autoclave si scaricano 380 g di polipropilene avente una frazione insolubile in xilene a 25°C (X.I.) = 97,7% ed un melt index MFR/L = 4,5 g/10 min. La resa di polimero è di 95000 g polipropilene/g componente catalitico solido.

G

### Esempio 2

Si procede come nell'Esempio 1, tranne che la sospensione esanica introdotta nell'autoclave di polimerizzazione risulta così composta: 70 ml di n-esano anidro, 7 mmoli di alluminio trietile, 5,3 mg di componente catalitico solido preparato come descritto nell'Esempio 1 e 0,35 mmoli di diciclopentildimetossisilano. Si ottengono 403 g di polipropilene avente X.I. = 99% ed un melt index MFR/L = 4,2 g/10 min. La resa di polimero è di 76000 g polipropilene/g componente catalitico solido.

### Esempio di confronto 1

Si procede come nell'Esempio 1 ma in questo caso, per la preparazione del componente catalitico solido, si impiegano due aliquote pari a 9 mmoli ciascuna di 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano, anziché di 9,9-bis(metossimetil)fluorene. Il componente catalitico solido così ottenuto contiene: Ti = 3,6% in peso; 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano=12,7% in peso.

La polimerizzazione viene quindi condotta come descritto nell'Esempio 1, impiegando 5,7 mg del suddetto componente catalitico solido. Si ottengono 400 g di polipropilene avente X.I. = 98,0 % ed un melt index MFR/L = 5,1 g/10 min. La resa di polimero è di 70 000 g polipropilene/g componente catalitico solido.

### Esempio di confronto 2

Si procede come nell'Esempio 2, ma in questo caso la sospensione esanica introdotta nell'autoclave di polimerizzazione risulta così composta: 70 ml di n-esano anidro, 7 mmoli di alluminio trietile, 7,0 mg di componente catalitico solido preparato come descritto nell'Esempio di confronto 1 e 0,35 mmoli di diciclopentildimetossisilano. Si ottengono 350 g di polipropilene avente X.I. = 98,9% ed un melt index MFR/L = 5,5 g/10 min.

La resa di polimero è di 50 000 g polipropilene/g componente catalitico solido.

### Esempio 3

Nell'autoclave descritta nell'Esempio 1, previamente bonificata con propilene gassoso a 70°C per 1 ora, si introducono a temperatura ambiente nell'ordine: 4,1 g di etilene, 1,2 l di propilene liquido e 0,34 l di idrogeno. Si avvia l'agitatore, si innalza la temperatura a 70°C in 5 minuti e, mediante una siringa in acciaio pressurizzata con azoto, si introduce una sospensione costituita da 10 ml di n-esano anidro, 4 mmoli di alluminio trietile e 4 mg di componente catalitico solido preparato secondo quanto descritto nell'Esempio 1. Si mantiene in agitazione a 70°C e 32,7 bar per 1,5 ore, continuando ad alimentare una miscela propilene/etilene contenente 5,9% moli di etilene. Al termine, si interrompe l'agitazione, si allontanano i monomeri non polimerizzati e si raffredda a temperatura ambiente. Si ottengono 600 g di copolimero, avente



un contenuto di etilene del 4% in peso, X.I. = 91,6% ed una viscosità intrinseca  $[\eta]$  = 1,59 dl/g. La resa di copolimero è di 150 000 g copolimero propilene-etylène/g componente catalitico solido.

#### Esempio di confronto 3

Si ripete l'Esempio 3, ma in questo caso si impiegano 4,1 mg del componente catalitico solido preparato secondo l'Esempio di confronto 1 ( contenente 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano, anziché 9,9-bis(metossimetil) fluorene).

Si ottengono 420 g di copolimero, avente un contenuto di etilene di 3,9% in peso, X.I. = 90,7% ed una viscosità intrinseca  $[\eta]$  = 1,55 dl/g. La resa di copolimero è di 102000 g copolimero propilene-etylène/g componente catalitico solido.

#### Esempio 4

Si ripete l'Esempio 2 impiegando 5,2 mg di componente catalitico solido dell'Esempio 1, ma in questo caso la sospensione esanica del catalizzatore contiene, anziché 0,35 mmoli di diciclopentildimetossisilano, 0,35 mmoli di 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano. Si ottengono 314 g di polipropilene avente X.I. = 99,0%. La resa di polimero è di 60000 g polipropilene/g componente catalitico.

#### Esempio di confronto 4

Si ripete l'Esempio 1, ma in questo caso nella preparazione del componente catalitico solido si impiegano due aliquote pari a 9 mmoli ciascuna di 2,2-diisobutil-1,3-dimetossipropano anziché

Q

di 9,9-bis(metossimetil)fluorene. Il prodotto ottenuto contiene: Ti=2,8% in peso; 2,2-diisobutil-1,3-dimetossipropano = 14,7% in peso. Utilizzando 6,1 mg di componente catalitico solido, si ottengono 260 g di polipropilene avente X.I. = 96,9% ed un melt index MFR/L = 4,9 g/10 min.. La resa di polimero è di 42600 g polipropilene/g componente catalitico.

#### Esempio di confronto 5

Si ripete l'Esempio 1, ma in questo caso per la preparazione del componente catalitico solido si impiegano due aliquote pari a 9 mmoli ciascuna di 2,2-diisopentil-1,3-dimetossipropano anziché di 9,9-bis(metossimetil)fluorene. Il prodotto contiene: Ti = 2,6% in peso; 2,2-diisopentil-1,3-dimetossipropano = 17,6% in peso. Utilizzando 7,3 mg di componente catalitico solido, si ottengono 332 g di polipropilene avente X.I. = 95,2% ed un melt index MFR/L = 5,2 g/10 min..

La resa di polimero è di 45400 g polipropilene/g componente catalitico.

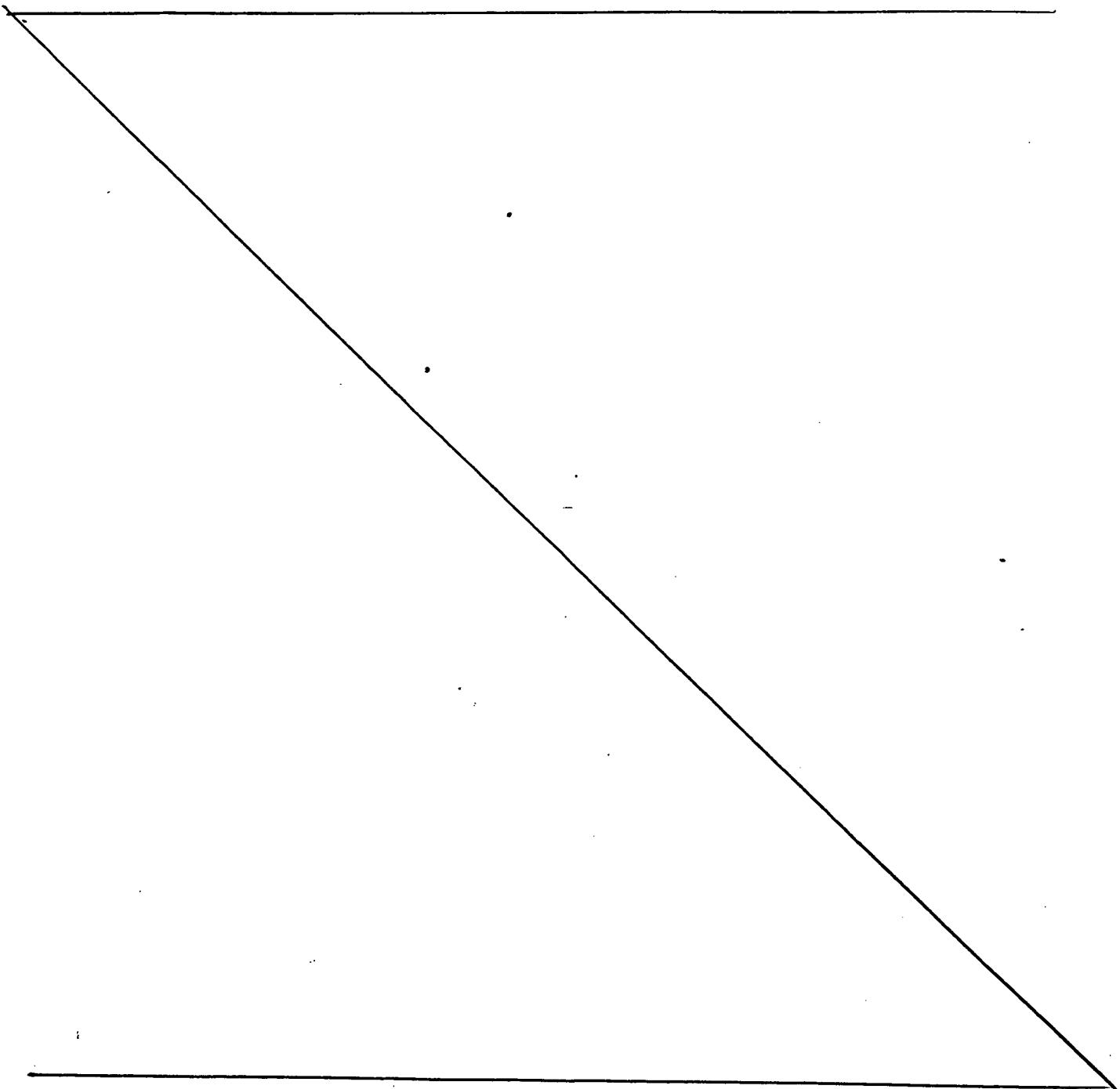
#### Esempio di confronto 6

Si ripete l'Esempio 1, ma in questo caso per la preparazione del componente catalitico solido si impiegano due aliquote pari a 9 mmoli ciascuna di 2-isopropil-2-cicloesil-1,3-dimetossipropano anziché di 9,9-bis(metossimetil)fluorene. Il prodotto ottenuto contiene: Ti = 3,2% in peso; 2-isopropil-2-cicloesil-1,3-dimetossipropano = 13,2% in peso. Utilizzando 6,5 mg di componente catalitico solido, si ottengono 261 g di

G

polipropilene avente X.I. = 97,2% ed un melt index MFR/L = 5,9  
g/10 min..

La resa è di 40 200 g polipropilene/g componente catalitico.



G  
1971, 11.11.1971

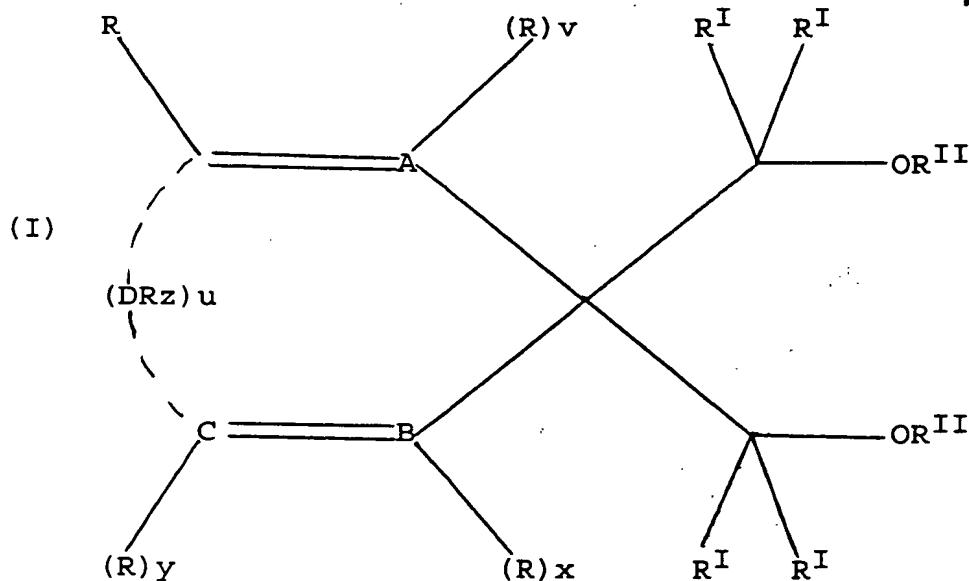
### Rivendicazioni

1. Un componente catalitico solido per la polimerizzazione delle olefine comprendente un alogenuro di magnesio in forma attiva e, supportati sullo stesso, un composto di titanio contenente almeno un legame Ti-alogeno ed un composto elettron-donatore scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una struttura ciclica o policiclica costituita da 5, 6 o 7 atomi di carbonio o da 5-n o 6-n' atomi di carbonio e rispettivamente, n atomi di azoto e n' eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O, S e Si, dove n è 1 o 2 e n' è 1, 2 o 3, detta struttura contenente due o tre insaturazioni (struttura ciclopoliénica) ed essendo eventualmente condensata con altre strutture cicliche, o sostituita con uno o più sostituenti scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati; cicloalchilici; arilici; arilalchilici; alchilarilici e alogeni, o essendo condensata con altre strutture cicliche e sostituita con uno o più dei suddetti sostituenti che possono anche essere legati alle strutture cicliche condensate; uno o più dei suddetti radicali alchilici, cicloalchilici, arilici, arilalchilici o alchilarilici e le strutture cicliche condensate eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.



MONDADORI LIBRI S.p.A. G.F.

2. Il componente catalitico solido di rivendicazione 1 in cui gli atomi di carbonio in posizioni 1 e 3 nell'1,3-dietere sono secondari.
3. Il componente catalitico solido di rivendicazione 1, in cui i sostituenti nell'1,3-dietere sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati,  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; arilalchilici e alchilarilici  $C_7-C_{20}$ ; Cl e F.
4. Il componente catalitico solido di rivendicazione 1, in cui l'1,3-dietere è scelto tra i composti di formula:



dove A, B, C e D sono atomi di carbonio o eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O e S; v, x e y sono 0 o 1; u e z sono 0 o 1 o 2;  
a condizione che quando  $u=0$ :

- i) A, B e C sono atomi di carbonio e v, x e y sono uguali a 1; oppure

ii) A è un atomo di azoto, B e C sono atomi di carbonio,  
v è uguale a 0 e x e y sono uguali a 1; oppure

iii) A e B sono atomi di azoto, C è un atomo di carbonio,  
v e x sono uguali a 0 e y è uguale a 1; oppure

iv) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto,  
v e x sono uguali a 1 e y è uguale a 0;

quando  $u = 1$ :

a) A, B, C e D sono atomi di carbonio, v, x e y sono  
uguali a 1 e z è uguale a 2; oppure

b) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto,  
D è un atomo di ossigeno, v e x sono uguali a 1, y  
e z sono uguali a 0; oppure

c) A, B e C sono atomi di carbonio, D è un atomo di  
ossigeno, azoto, zolfo o silicio, v, x e y sono  
uguali a 1 e z è uguale a 0 quando D è un atomo di  
ossigeno o zolfo, uguale a 1 quando D è un atomo di  
azoto e uguale a 2 quando D è un atomo di silicio;

quando  $u = 2$

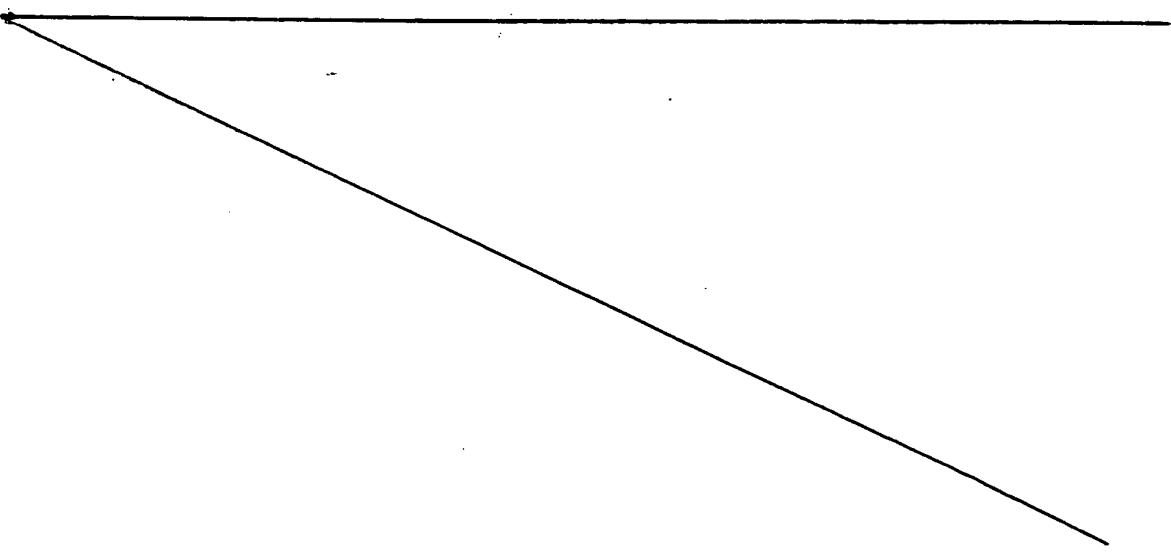
A, B e C sono atomi di carbonio, D rappresenta due  
atomi di carbonio legati tra loro da un singolo o  
doppio legame, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale  
a 1 quando la coppia di atomi di carbonio D è legata  
da un doppio legame e uguale a 2 quando la stessa è  
legata da un legame singolo;

i radicali  $R$  e  $R'$  uguali o differenti, sono scelti nel

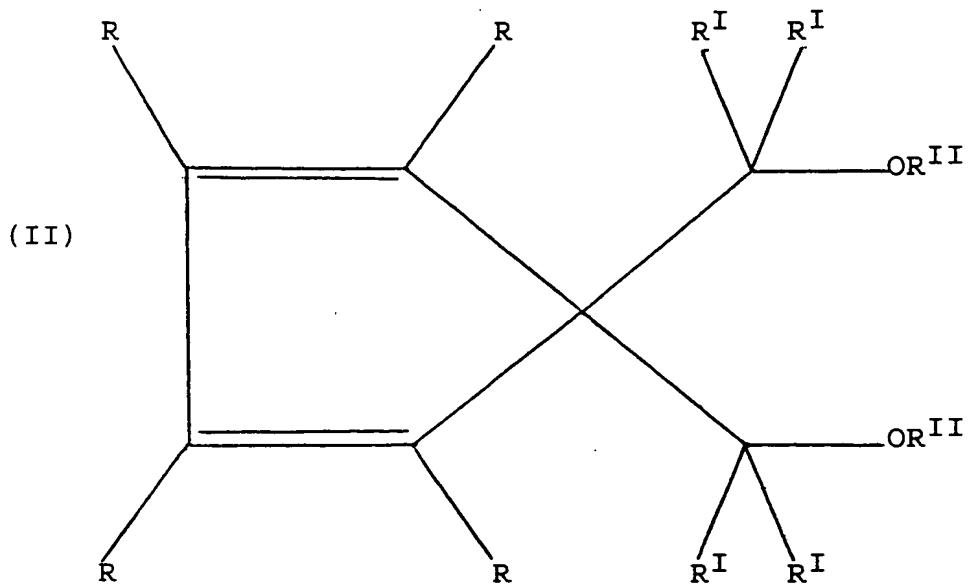
G

gruppo consistente di idrogeno; alogenli; radicali alchilici, lineari o ramificati  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; alchilarilici e arilalchilici  $C_7-C_{20}$ ; i radicali  $R^{II}$ , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati,  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; alchilarilici e arilalchilici  $C_7-C_{20}$ , e due o più dei radicali  $R$  possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali  $R^{III}$  scelti nel gruppo consistente di alogenli; radicali alchilici, lineari o ramificati,  $C_1-C_{20}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{20}$ ; arilici  $C_6-C_{20}$ ; arilalchilici e alchilarilici  $C_7-C_{20}$ ; detti radicali da  $R$  a  $R^{III}$  eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

---



5. Il componente catalitico solido di rivendicazione 4, in cui l'1,3-dietere è scelto tra i composti di formula:



dove i radicali R e R<sup>I</sup> uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; cicloalchilici C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; arilici C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; alchilarilici e arilalchilici C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>; i radicali R<sup>III</sup>, uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; cicloalchilici C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; arilici C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; alchilarilici e arilalchilici C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, e due o più dei radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali R<sup>III</sup> scelti nel gruppo consistente di alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; cicloalchilici C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>;



G

arilici C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; arilalchilici e alchilarilici C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>; detti radicali da R a R<sup>III</sup> eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

6. Il componente catalitico solido di rivendicazione 5, in cui l'1,1,3-dietere è scelto nel gruppo consistente di

- 1,1-bis(metossimetil)-ciclopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafenilciclopentadiene;
- 1,1-bis(metossimetil)indene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2,3-dimetilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-4-fenil-2-metilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-(3,3',3"-trifluoropropil)indene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-trimetilsililindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-trifluorometilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-metilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-ciclopentilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-isopropilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-cicloesilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-t.butilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-t.butil-2-metilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-7-fenilindene;
- 1,1-bis(metossimetil)-2-fenilindene;
- 9,9-bis(metossimetil)fluorene;

CF

9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilfluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-2,3,4,5,6,7-esafuorofluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-2,3-benzofluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-dibenzofluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diisopropilfluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-1,8-diclorofluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diciclopentilfluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-1,8-difluorofluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4-tetraidrcfluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-ottaidrofluorene;  
9,9-bis(metossimetil)-4-t.butilfluorene.

7. Il componente catalitico solido di rivendicazione 4, in cui l'1,3-dietere è scelto nel gruppo consistente di 9,9-bis(metossimetil)xantene e 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilxantene.
8. Il componente catalitico solido di rivendicazione 1, in cui il composto di titanio è scelto nel gruppo consistente di alogenuri e alogeno alcolati.
9. Il componente catalitico solido di rivendicazione 8, in cui il composto di titanio è titanio tetracloruro.
10. Il componente catalitico solido di rivendicazione 1, in cui l'1,3-dietere è presente in quantità tra 5 e 20% molare rispetto all'alogenuro di magnesio.
11. Il componente catalitico solido di rivendicazione 1, in cui il rapporto Mg/Ti è compreso tra 30:1 e 4:1.

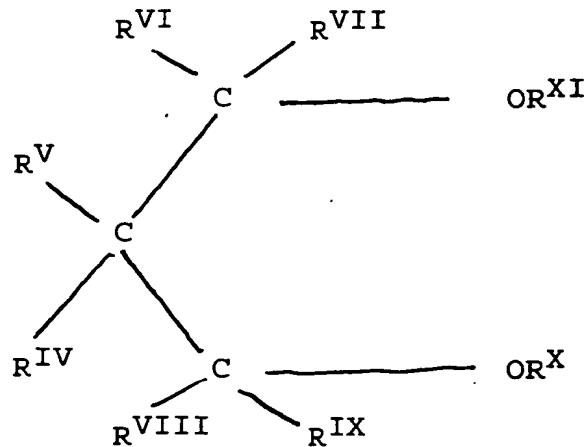
G

12. Un catalizzatore per la polimerizzazione delle olefine, comprendente il prodotto della reazione del componente catalitico solido di rivendicazione 1 con un composto Al-alchilico.

13. Il catalizzatore di rivendicazione 12, in cui il composto Al-alchilico è un Al-trialchile.

14. Il catalizzatore di rivendicazione 12, ulteriormente comprendente, in aggiunta al composto Al-alchilico, un elettron-donatore esterno scelto tra i composti di silicio contenenti almeno un legame Si-OR<sup>3</sup> dove R<sup>3</sup> è un radicale idrocarburico, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-diisopropilpiperidina e esteri di acidi carbossilici.

15. Il catalizzatore di rivendicazione 12, ulteriormente comprendente, in aggiunta al composto Al-alchilico, un elettron-donatore scelto tra i composti aventi formula



in cui R<sup>IV</sup>, R<sup>V</sup>, R<sup>VI</sup>, R<sup>VII</sup>, R<sup>VIII</sup> e R<sup>IX</sup> sono uguali o differenti e sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; radicali alchilici, lineari o ramificati, C<sub>1</sub>-

$C_{18}$ ; cicloalchilici  $C_3-C_{18}$ ; arilici  $C_6-C_{18}$ ; arilalchilici o alchilarilici  $C_7-C_{18}$ , a condizione che  $R^{IV}$  e  $R^V$  non siano entrambi idrogeno;  $R^X$  e  $R^{XI}$  hanno lo stesso significato di  $R^{IV}$  e  $R^V$  eccetto l'idrogeno, a condizione che quando i radicali da  $R^V$  a  $R^{IX}$  sono idrogeno e  $R^X$  e  $R^{XI}$  sono metile,  $R^{IV}$  non sia metile; inoltre uno o più dei radicali da  $R^{VI}$  a  $R^{XI}$  possono essere legati a formare una struttura ciclica.

Milano, 21/02/1995

P. HIMONT INCORPORATED

## Il Mandatario

*Gaetano Gaverini*  
Dr. Gaetano Gaverini



I, Elia HENDEL  
residing at 16, via C. Crivelli, Milan - Italy -  
do hereby solemnly and sincerely declare:

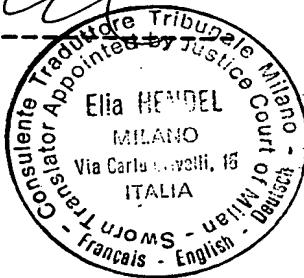
1. THAT I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and

2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on FEBRUARY 21, 1995 - Italian Patent Application No. MI95 A 000317

in the name of **HIMONT INCORPORATED**

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

( Elia Hendel )



MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT

CENTRAL PATENT OFFICE

-----

DEPARTMENT II

Stamp of the Ministry of Industry  
Commerce and Handicraft

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention  
No. MI95 A 000317

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the origi-  
nal document filed together with the  
above mentioned application for a  
patent, the date of which result from  
the enclosed filing minutes.

Rome, February 28, 1996

Signed by the Director

Dr. Giuseppe PETRUCCI

S E A L

## MODEL A

MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
 CENTRAL PATENT OFFICE - Rome  
 Patent Application for industrial invention

## A. APPLICANT (I)

1) Name HIMONT INCORPORATED  
 Residence Wilmington (Delaware) U.S.A. code  
 2) Name  
 Residence code

## B. PROFESSIONAL REPRESENTATIVE BEFORE U.C.B.

Surname and name GAVERINI Gaetano  
 Place of business HIMONT Italia S.r.l. fiscal code  
 Street Rosellini No. 19 City Milan cap. 20124 (prov) Mi

C. POSTAL ADDRESS OF THE APPLICANT see the above address  
 Street No. City cap. (prov)

## D. TITLE

"COMPONENTS AND CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS".

## E. DESIGNATED INVENTORS

Surname Name	Surname Name
1)	3)
2)	4)

## F. PRIORITY

Country or organisation priority application number filing date enci. Y/N  
 1)  
 2)

## G. RECOGNISED MICRO-ORGANISMS DEPOSITORY AUTHORITY

## H. Notes

## ENCLOSED DOCUMENTATION

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 41 Abstract with main drawing specification and claims  
 (2 copies)  
 Doc. 2) PROV n. tav. Drawing (compulsory if cited in the specification,  
 2 copies)  
 Doc. 3) 0 RIS Letter of Appointment, Declaration of  
 Co-operation.  
 Doc. 4) 0 RIS Inventor's Consent  
 Doc. 5) RIS Priority document and Italian translation  
 Doc. 6) RIS Authorization or deed of Assignment  
 Doc. 7) RIS Full name of the Applicant  
 8) Receipt of payment Lit. 565.000.= date  
 9) Revenue stamps for patent certificate  
 Filled in on Feb. 21, 1995 Signature by the Applicant Gaetano GAVERINI  
 Continues Yes/No No Signature  
 Certified copy is required Yes/No Yes

U.P.I.C.A. of MILANO code 15  
 Filing certificate Application No. MI 95 A 000317  
 In 1995 the day 21 month February

## I. NOTES

The Delegate signed

The Registrar  
 for the Director  
 M. CORTONESI

TITLE:

"COMPONENTS AND CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS"

ABSTRACT:

Solid catalyst components comprising a magnesium halide in active form, a titanium compound, and an electron-donor selected from 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a particular cyclical or polycyclical structure containing two or three unsaturations, and catalysts obtained by reaction of said solid catalyst components with an Al-alkyl compound.

Description of industrial invention titled:

"COMPONENTS AND CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS"  
on behalf of HIMONT INCORPORATED, an American corporation,  
headquartered at 2801, Centerville Road - New Castle County -  
Delaware, U.S.A.

\* \* \* \* \*

The present invention concerns solid catalyst components comprising particular 1,3-diethers as internal electron-donors, and the catalysts obtained from said components.

Published European patent application n. 361 494, describes solid catalyst components comprising an internal electron-donor selected from ethers containing two or more ether groups, and having specific reaction characteristics toward the anhydrous magnesium chloride and  $TiCl_4$ .

The catalysts obtained from said catalyst components by reaction of same with an Al-alkyl compound exhibit high activity and stereospecificity in the polymerization of olefins, and do not require the use of external electron-donors.

It has now been found that by reacting an Al-alkyl compound with a solid catalyst component comprising magnesium dihalide in active form, a titanium compound, and an internal electron-donor selected from the 1,3-diethers where the carbon

atom in position 2 belongs to a specific cyclic structure containing two or three unsaturations (cyclopolyyenic

activity values in the polymerization of olefins, associated to high levels of stereospecificity.

In fact, the above mentioned 1,3-diethers with a cyclopolyyenic structure, that constitute a class not described in published European patent application n. 361 494, confer to the above mentioned catalysts an activity considerably higher than the one obtained by using the ethers known in the art.

The addition of an external electron-donor to the above catalysts, containing the 1,3-diethers with cyclopolyyenic structure as internal electron-donors, allows one to obtain very high levels of stereospecificity while maintaining high activity. Thus one obtains balances of activity and stereospecificity that cannot be reached with the ethers known in the art.

Therefore, one of the objects of the present invention is constituted by solid catalyst components containing a magnesium halide in active form, and, supported on the same, a titanium compound comprising at least one Ti-halogen bond and an electron-donor compound selected from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure made up of 5, 6, or 7 carbon atoms, or of 5-n or 6-n'

carbon atoms, and respectively n nitrogen atoms and n' heteroatoms selected from the group consisting of N, O, S and Si, where n is 1 or 2 and n' is 1, 2, or 3, said structure containing two or three unsaturations (cyclopolyyenic structure), and optionally being condensed with other cyclic structures, or substituted with one or more substituents selected from the group consisting of linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and halogens, or being condensed with other cyclic structures and substituted with one or more of the above mentioned substituents that can also be bonded to, the condensed cyclic structures; one or more of the above mentioned alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, or alkaryl radicals and the condensed cyclic structures optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

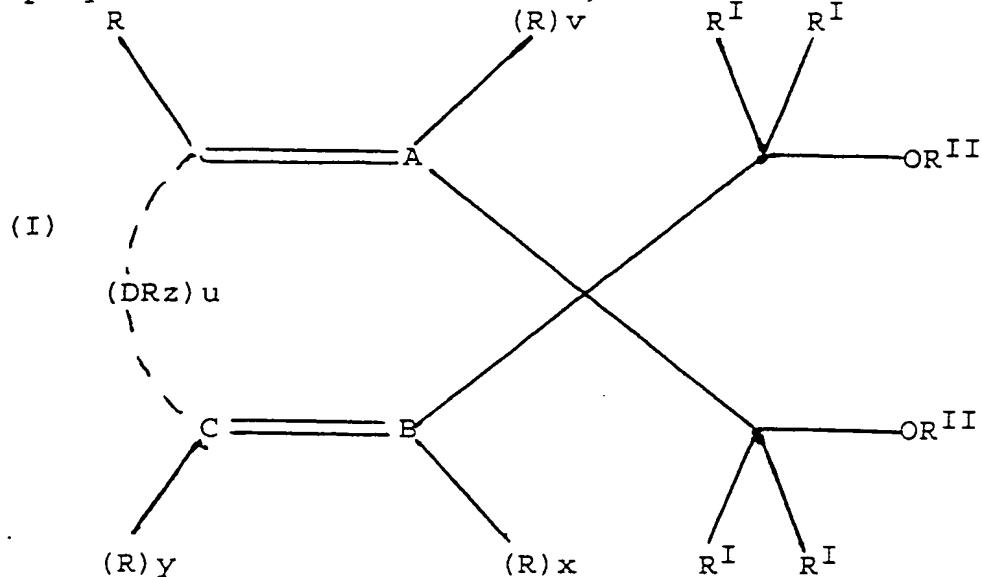
Preferably the carbon atoms in position 1 and 3 in the 1,3-diethers are secondary.

The above substituents are preferably selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> linear or branched alkyl radicals; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl; C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> aralkyl and alkaryl radicals; Cl and F.

The heteroatoms optionally present in the alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and/or in the

condensed cyclic structures are preferably selected from the group consisting of N; O; S; P; Si and halogens, in particular Cl and F.

Particularly preferred among the above 1,3-diethers with cyclopolyyenic structure are the compounds of formula:



where A, B, C and D are carbon atoms or heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S; v, x and y are 0 or 1; u and z are 0 or 1 or 2;

provided that when u = 0:

- i) A, B and C are carbon atoms and v, x and y are equal to 1; or
- ii) A is a nitrogen atom, B and C are carbon atoms, v is equal to 0, and x and y are equal to 1; or
- iii) A and B are nitrogen atoms, C is a carbon atom, v and x are equal to 0, and y is equal to 1; or
- iv) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, v and x

are equal to 1, and y is equal to 0;

when u = 1:

- a) A, B, C and D are carbon atoms, v, x and y are equal to 1, and z is equal to 2; or
- b) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, D is an oxygen atom, v and x are equal to 1, y and z are equal to 0; or
- c) A, B and C are carbon atoms, D is an oxygen, nitrogen, sulfur, or silicon atom, v, x and y are equal to 1, and z is equal to 0 when D is an oxygen or sulfur atom, equal to 1 when D is a nitrogen atom, and equal to 2 when D is a silicon atom;

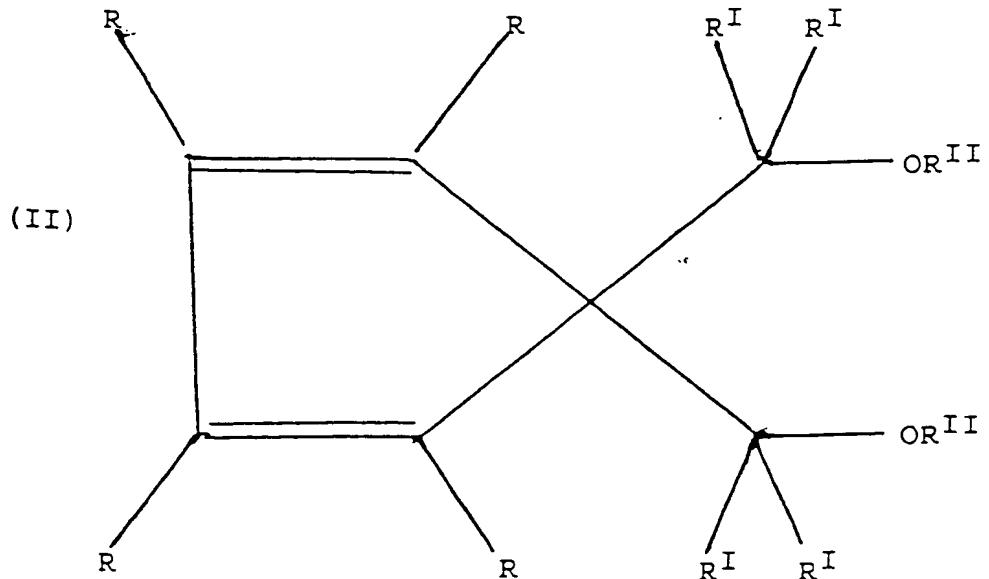
when u = 2:

A, B and C are carbon atoms, D represents two carbon atoms bonded to each other by a single or double bond, v, x and y are equal to 1, and z is equal to 1 when the couple of carbon atoms D is bonded by a double bond, and equal to 2 when said couple is bonded by a single bond; radicals R and R<sup>I</sup>, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens, preferably Cl and F; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkaryl and aralkyl radicals; the R<sup>II</sup> radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-

$C_{20}$  aryl,  $C_7-C_{20}$  alkaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with  $R^{III}$  radicals selected from the group consisting of halogens, preferably Cl and F;  $C_1-C_{20}$  alkyl radicals, linear or branched;  $C_3-C_{20}$  cycloalkyl,  $C_6-C_{20}$  aryl,  $C_7-C_{20}$  alkaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to  $R^{III}$  optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

Preferably, all the  $R^I$  radicals in the compounds of formula (I) are hydrogen, and the two  $R^{II}$  radicals are methyl; the heteroatoms optionally present in the radicals from R to  $R^{III}$  are preferably selected from the group consisting of N; O; S; P; Si and halogens, in particular Cl and F.

A more restricted class of the compounds of formula (I) is constituted by the compounds of formula:



(HM 5269 CA)

where the radicals from R to R<sup>II</sup> have the meaning defined above for formula (I), including the preferred cases.

In particular, two or more of the R radicals can be bonded to each other to form one or more condensed cyclic structures, preferably benzenic, optionally substituted by R<sup>III</sup> radicals.

Specific examples of compounds comprised in formula (II) are:

1,1-bis(methoxymethyl)-cyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetrafluorocyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-3,4-dicyclopentylcyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)indene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetrafluoroindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-3,6-dimethylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenyl-2-methylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-4-cyclohexylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-7-(3,3',3"-trifluoropropyl)indene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trimethylsilylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trifluoromethylindene;

1,1-bis (methoxymethyl) -4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -7-methylindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -7-cyclopentylindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -7-isopropylindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -7-cyclohexylindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -7-tert-butylyindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -7-tert-butyl-2-methylindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -7-phenylindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -2-phenylindene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -1-H-benz[e]indene;  
1,1-bis (methoxymethyl) -1-H-2-methylbenz[e]indene;  
9,9-bis (methoxymethyl) fluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -2,3,6,7-tetramethylfluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -2,3,4,5,6,7-hexafluorofluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -2,3-benzofluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -2,3,6,7-dibenzofluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -2,7-diisopropylfluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -1,8-dichlorofluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -2,7-dicyclopentylfluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -1,8-difluorofluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -1,2,3,4-tetrahydrofluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrofluorene;  
9,9-bis (methoxymethyl) -4-tert-butylfluorene.

Other examples of 1,3-diethers with cyclopolydienic

structure comprised in the definitions above are:

1,1-bis(1'-butoxyethyl)-cyclopentadiene;

1,1-bis(1'-isopropoxy-n.propyl)cyclopentadiene;

1-methoxymethyl-1-(1'-methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;

1,1-bis( $\alpha$ -methoxybenzyl)indene;

1,1-bis(phenoxyethyl)indene;

1,1-bis(1'-methoxyethyl)-5,6-dichloroindene;

1,1-bis(phenoxyethyl)-3,6-dicyclohexylindene;

1-methoxymethyl-1-(1'-methoxyethyl)-7-tert-butyllindene;

1,1-bis[2-(2'methoxypropyl)]-2-methylindene;

3,3-bis(methoxymethyl)-3-H-2-methylbenz[e]indene;

9,9-bis( $\alpha$ -methoxybenzyl)fluorene;

9,9-bis(1'-isopropoxy-n.butyl)-4,5-diphenylfluorene;

9,9-bis(1'-methoxyethyl)fluorene;

9-(methoxymethyl)-9-(1'-methoxymethyl)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;

9-methoxymethyl-9-pentoxyethylfluorene;

9-methoxymethyl-9-ethoxymethylfluorene;

9-methoxymethyl-9-(1'methoxyethyl)-fluorene;

9-methoxymethyl-9-[2-(2-methoxypropyl)]-fluorene;

1,1-bis(methoxymethyl)-2,5-cyclohexadiene;

1,1-bis(methoxymethyl)benzonaphthene;

7,7-bis(methoxymethyl)2,5-norbornadiene;

9,9-bis(methoxymethyl)-1,4-methanedihydronaphthalene;  
4,4-bis(methoxymethyl)-4-H-cyclopenta[d,e,f]phenanthrene;  
9,9-bis(methoxymethyl)9,10-dihydroanthracene;  
7,7-bis(methoxymethyl)-7-H-benz[d,e]anthracene;  
1,1-bis(methoxymethyl)1,2-dihydronaphthalene;  
4,4-bis(methoxymethyl)-1-phenyl-3,4-dihydronaphthalene;  
4,4-bis(methoxymethyl)-1-phenyl-1,4-dihydronaphthalene;  
5,5-bis(methoxymethyl)-1,3,6-cycloheptatriene;  
5,5-bis(methoxymethyl)-10,11-dihydro-5-H-dibenzo[a,d]cycloheptene;  
5,5-bis(methoxymethyl)-5-H-dibenzo[a,d]cycloheptene;  
9,9-bis(methoxymethyl)xanthene;  
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylxanthene;  
9,9-bis(1'methoxyisobutyl)thioxanthene;  
4,4-bis(methoxymethyl-1,4-pyran;  
9,9-bis(methoxymethyl)-N-tert-butyl-9,10-dihydroacridine;  
4,4-bis(methoxymethyl)-1,4-chromene;  
4,4-bis(methoxymethyl)-1,2,4-oxazine;  
1,1-bis(methoxymethyl)benzo-2,3,1-oxazine;  
5,5-bis(methoxymethyl)-1,5-pyrindine;  
5,5-bis(methoxymethyl)-6,7-dimethyl-1,5-pyrindine;  
2,2-bis(methoxymethyl)-3,4,5-trifluoroisopyrrole;  
4,4-bis(1'methoxyethyl)benzo-N-phenyl-1,4-dihydropyridine.

The 1,3-diethers with cyclopolyyenic structure used in the

catalyst components of the present invention can be prepared by first synthesizing the cyclopolyendimethylol by way of reaction of the desired cyclopolyene with paraformaldehyde in the presence of sodium alcoholate (as described by B. WESSLEN, ACTA CHEM. SCAND. 21 (1967) 718-20), and then transforming the dimethylol derivative into the corresponding diether by way of alkylation, cycloalkylation, or arylation, according to known techniques, such as by reaction of the dimethylol derivative with an alkyl, cycloalkyl, or aryl halide in the presence of a strong base, such as NaH, in proper solvent, such as tetrahydrofuran.

The preparation of the catalyst components of the present invention is carried out according to various methods.

For example, the magnesium halide (anhydrous, containing less than 1% water), the titanium compound and the diether are milled together under conditions that cause the activation of the magnesium halide; the milled product is then caused to react one or more times with an excess of  $TiCl_4$ , optionally in the presence of diether, at a temperature ranging from 80 to 135°C, and then washed repeatedly with a hydrocarbon (such as hexane for example) until all chlorine ions disappear.

According to another method, the anhydrous magnesium halide is preactivated according to known methods and then caused to react with an excess of  $TiCl_4$ , containing the diether,

and optionally an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, or chlorinated hydrocarbon solvent (such as for example: hexane, heptane, cyclohexane, toluene, ethylbenzene, chlorobenzene, dichloroethane). The operating temperature in this case also ranges from 80 to 135°C. The reaction with  $TiCl_4$ , in the presence or absence of diether, is optionally repeated, and the solid is then washed with hexane in order to eliminate the nonreacted  $TiCl_4$ .

According to another method, a  $MgCl_2 \cdot nROH$  adduct (particularly in the form of spheroidal particles) where  $n$  is generally between 1 and 3, and  $ROH$  is an alcohol, such as ethanol, butanol, and isobutanol for example, is caused to react with an excess of  $TiCl_4$  containing the diether, and optionally a hydrocarbon solvent of the type mentioned above. Initially the reaction temperature ranges from 0 to 25°C, and is then increased to 80-130°C. After reaction, the solid is reacted once more with  $TiCl_4$ , in the presence or absence of diether, and is then separated and washed with a hydrocarbon until the chlorine ions disappear.

According to yet another method, magnesium alcoholates and chloroalcoholates (the chloroalcoholates being in particular prepared as described in USP n. 4,220,554) are caused to react with  $TiCl_4$  in excess containing the diether, operating in this case also under the reaction conditions already described.

According to another method, magnesium halide complexes with titanium alcoholates (the  $MgCl_2 \cdot 2Ti(OC_4H_9)_4$  complex is a typical example) are caused to react, in hydrocarbon solution, with  $TiCl_4$  in excess containing the diether; the solid product prepared is reacted again with an excess of  $TiCl_4$ , in the presence or absence of the diether, and then separated and washed with hexane. The reaction with  $TiCl_4$  is carried out at a temperature from 80° to 130°C.

According to a variance, the  $MgCl_2$  and titanium alcoholate complex is caused to react in a hydrocarbon solution with polyhydrosiloxane; the solid product prepared is reacted at 50°C with silicon tetrachloride containing the diether; the solid is then reacted with  $TiCl_4$  in excess, in the presence or absence of diether, operating at 80°-120°C.

Independently from the specific preparation method, after the last reaction with  $TiCl_4$  in the presence of the diether it is preferable to separate the solid obtained (by way of filtration, for example), and cause it to react with an excess of  $TiCl_4$  at temperatures ranging from 80 to 135°C, before washing it with the hydrocarbon solvent.

The  $MgCl_2$ /diether molar ratio used in the above mentioned reactions generally ranges from 4:1 to 12:1.

The diether is fixed on the magnesium halide in molar quantities usually ranging from 5 to 20%.

In the catalyst components of the invention, the Mg/Ti ratio generally ranges from 30:1 to 4:1.

The titanium compounds that can be used in the preparation of the catalyst components are the halide and halogen alcoholates. The titanium tetrachloride is the preferred compound. Satisfactory results can also be obtained with the trihalides, particularly  $TiCl_3$ , HR,  $TiCl_3$ , ARA, and with halogen alcoholates such as  $RTiCl_3$ , OR, where R is a phenyl radical for example.

The reactions indicated above bring to the formation of magnesium halide in active form. Besides these reactions, other reactions that bring to the formation of magnesium halide in active form starting from magnesium compounds different from the halides are known in the art.

The active form of the magnesium halides present in the catalyst components of the invention can be recognized by the fact that in the X-rays spectrum of the catalytic component is no longer present the major intensity reflection which appears in the spectrum of the nonactivated magnesium halides (having surface area smaller than  $3\text{ m}^2/\text{g}$ ), but in its place there is a halo with the maximum intensity shifted with respect to the position of the major intensity reflection, or by the fact that the major intensity reflection presents a half-peak breadth at least 30% greater than the one of the corresponding

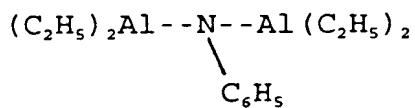
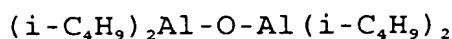
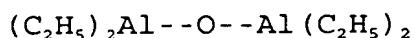
reflection of the nonactivated Mg halide. The most active forms are those in which the halo appears in the X-ray spectrum of the solid catalyst component.

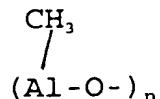
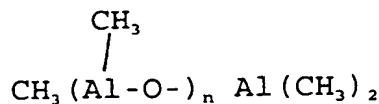
Among the magnesium halides, the chloride is the preferred compound. In case of the most active forms of the magnesium chloride, in the X-ray spectrum of the catalytic component appears a halo in place of the reflection which in the nonactivated magnesium chloride spectrum is situated at the interplanar distance of 2.56 Å.

The catalyst components of the invention form, by reaction with the Al-alkyl compounds, catalysts which can be used in the polymerization of  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  olefins, where R is hydrogen or a 1-6 carbon alkyl radical, or an aryl radical, or mixtures between said olefins and/or with diolefins.

The Al-alkyl compounds comprise Al-trialkyls such as Al-triethyl, Al-triisobutyl, Al-tri-n-butyl, Al-trioctyl. One can also use linear or cyclic Al-alkyl compounds containing one or more Al atoms bonded to one another with O, N, or S atoms.

Examples of said compounds are:





where n is a number from 1 to 20.

$\text{AlR}_2\text{OR}'$  compounds where  $\text{R}'$  is an aryl radical substituted in position 2 and/or 6, and R is a 1-6 carbon alkyl radical, or  $\text{AlR}_2\text{H}$  compounds can also be used.

The Al-Alkyl compound is used in Al/Ti ratios generally ranging from 1 to 1000.

The trialkyl compounds can also be used in blends with Al-alkyl halides such as  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  and  $\text{AlEt}_{3/2}\text{Cl}_{3/2}$ .

The polymerization of the olefins is carried out according to known methods operating in liquid phase constituted by one or more monomers, or by a solution of one or more monomers in an aliphatic or aromatic hydrocarbon solvent, or in gas phase, or also by combining polymerization stages in liquid phase and in gas phase.

The (co)polymerization temperature is usually from  $0^\circ$  to  $150^\circ\text{C}$ ; particularly from  $60^\circ$  to  $100^\circ\text{C}$ . The operation occurs at atmospheric pressure or higher.

The catalysts can be precontacted with small quantities of olefins (prepolymerization). The prepolymerization improves the performance of the catalysts as well as the morphology of

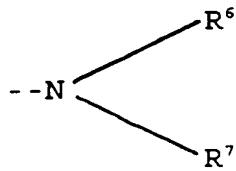
the polymers.

The prepolymerization is carried out maintaining the catalysts in suspension in a hydrocarbon solvent (hexane or heptane, for example), adding an olefin, and operating at temperatures ranging from room temperature to 60°C producing a quantity of polymer generally comprised between 0.5 and 3 times the weight of the catalyst. It can also be carried out in liquid monomer, under the temperature conditions indicated above, and producing quantities of polymer which can reach 1000 g per g of catalytic component.

In the case of stereoregular polymerization of olefins, propylene in particular, one can add to the Al-alkyl an external electron-donor compound selected from the silicon compounds containing at least one Si-OR<sup>3</sup> bond (R<sup>3</sup> = hydrocarbon radical), 2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 2,6-diisopropylpiperidine, carboxylic acid esters, such as ethylparatoluate and ethylbenzoate, and polyethers different from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure formed by 5, 6, or 7 atoms and containing two or three unsaturations.

Preferably the silicon compounds have the formula R<sup>4</sup><sub>n</sub>Si(OR<sup>5</sup>)<sub>4-n</sub> where n is 1 or 2, the R<sup>4</sup> radical or radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> alkaryl or aralkyl radicals,

(HM 5269 CA)



radicals, where R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup>, equal or different, have the same meaning defined above for R<sup>4</sup>, or are bonded to each other to form a cyclic structure; the R<sup>5</sup> radicals, equal or different, are selected from the group consisting of 1-6 carbon alkyl radicals.

Optionally the R<sup>4</sup> to R<sup>7</sup> radicals can contain one or more halogens, in particular Cl and F, as substitutes for hydrogen atoms.

Examples of said compounds are:

(tert-butyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(cyclohexyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(isopropyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(sec-butyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(cyclohexyl) (methyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(cyclopentyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(isopropyl) (methyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(n-butyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(isobutyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(sec-butyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(tert-butyl) (methyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(tert-amyl) (methyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

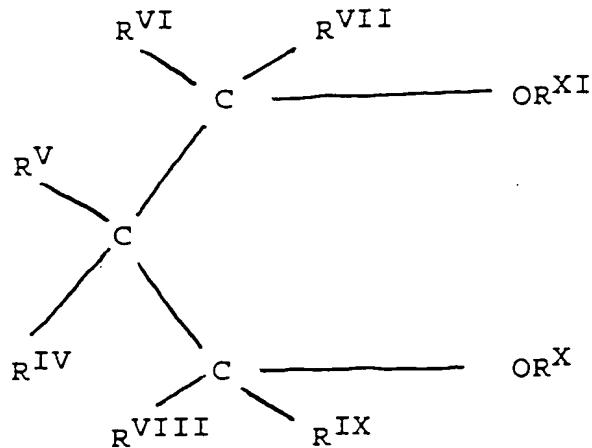
(tert-hexyl) (methyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

(HM 5269 CA)

(2-norbornyl) (methyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(tert-butyl) (cyclopentyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(2-norbornyl) (cyclopentyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(tert-butyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  
(tert-butyl) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>;  
(2-norbornyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  
(2-norbornyl) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>;  
(tert-hexyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  
(tert-hexyl) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>;  
(tert-butyl) (2-methylpiperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(tert-butyl) (3-methylpiperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(tert-butyl) (4-methylpiperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(tert-hexyl) (piperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(tert-hexyl) (pyrrolidinyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(methyl) (3,3,3-trifluoropropyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(isopropyl) (3,3,3-trifluoropropyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(n-butyl) (3,3,3-trifluoropropyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(isobutyl) (3,3,3-trifluoropropyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(sec-butyl) (3,3,3-trifluoropropyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(tert-butyl) (3,3,3-trifluoropropyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(3,3,3-trifluoropropyl) (piperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(3,3,3-trifluoropropyl) (2-methylpiperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(3,3,3-trifluoropropyl) (2-ethylpiperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(3,3,3-trifluoropropyl) (3-methylpiperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(3,3,3-trifluoropropyl) (4-methylpiperidyl) Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  
(HM 5269 CA)

(3,3,3-trifluoropropyl)<sub>2</sub> Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Examples of preferred diethers to be used as external electron-donors are the compounds of formula



where R<sup>IV</sup>, R<sup>V</sup>, R<sup>VI</sup>, R<sup>VII</sup>, R<sup>VIII</sup> and R<sup>IX</sup> are equal or different, and are selected from the group consisting of hydrogen; linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl radicals, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> aralkyl or alkaryl radicals, provided that R<sup>IV</sup> and R<sup>V</sup> are not both hydrogen; R<sup>X</sup> and R<sup>XII</sup> have the same meaning as R<sup>IV</sup> and R<sup>V</sup> except for hydrogen, provided that when the radicals from R<sup>V</sup> to R<sup>IX</sup> are hydrogen and R<sup>X</sup> and R<sup>XII</sup> are methyl, R<sup>IV</sup> is not methyl; moreover, one or more of the radicals from R<sup>VI</sup> to R<sup>XII</sup> can be bonded to form a cyclic structure.

Preferably in the above formula R<sup>X</sup> and R<sup>XII</sup> are methyl and R<sup>IV</sup> and R<sup>V</sup>, equal or different, are selected from the group consisting of isopropyl; isobutyl; tert-butyl; cyclohexyl; isopentyl; cyclohexylethyl; pentyl; cyclopentyl; heptyl; 1,5-dimethylhexyl; 3,7-dimethyloctyl; phenyl; cyclohexylmethyl; and propyl.

Specific examples of the above mentioned diethers are:

2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane; 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane; 2,2-diisopropyl-1,3-dimethoxypropane; 2-isopropyl-2-cyclohexylmethyl-1,3-dimethoxypropane; 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxypropane.

Additional examples of diethers having the above mentioned formula are listed in published European patent application n. 362 705.

The molar ratio between the Al-alkyl compound and the external electron-donor generally ranges from 5:1 to 100:1, and preferably from 10:1 to 30:1; said ratio can be wider, from 0.5:1 to 100:1, during the prepolymerization phase.

As already indicated, the catalysts find particular application in the polymerization of  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  olefins where R is a 1-6 carbon alkyl or aryl radical. In particular, said catalysts are adequate for the polymerization of propylene or its copolymerization with ethylene or other  $\alpha$ -olefins.

Carrying out the polymerization in liquid monomer operating with Al/Ti ratios lower than 50, it is possible to obtain, thanks to the high productivity of the catalysts of the present invention, hyperpure polymers and copolymers of propylene adequate for use in the electronic field (capacitor grade).

The catalysts of the present invention are also adequate for the production of polyethylenes and copolymers of ethylene (HM 5269 CA)

with  $\alpha$ -olefins, such as 1-butene, 1-hexene, and 1-octene.

The following examples are given in order to illustrate and not limit the invention.

Unless otherwise indicated, the percentages in the examples are expressed by weight.

The melt index L for polypropylene (MFR/L) is determined according to ASTM D1238.

The intrinsic viscosity  $[\eta]$  is determined in tetrahydronaphthaline at 135°C.

In order to determine the fraction insoluble in xylene at 25°C (X.I. %), 2.5 g of polymer are dissolved under agitation in 250 ml of xylene at 135°C, and after 20 minutes it is allowed to cool to 25°C. After 30 minutes the precipitated polymer is filtered and dried at reduced pressure at 80°C until constant weight is reached.

#### Synthesis of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene

In a 500 ml flask, in anhydrous atmosphere, are introduced in order: 100 ml of dimethyl sulfoxide (DMSO) distilled on CaH, 8 g of paraformaldehyde (rendered anhydrous at ambient temperature and at a pressure of 2 torr for 8 hours), and 1.4 g of sodium ethylate dissolved in 6 ml of ethanol.

After having cooled the suspension with an ice bath (the melt temperature of the DMSO/EtOH mixture is 13°C), while maintaining the suspension under agitation, one adds, in a period of thirty seconds, 100 ml of a solution of 16 g of (HM 5269 CA)

fluorene in DMSO.

After 3 minutes from the beginning of the addition of the solution of fluorene in DMSO, the reaction is stopped with 1.5 ml of HCl at 37%, and then it is diluted with 400 ml of water.

The mixture is saturated with NaCl, and the 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene is extracted with ethyl acetate. The organic phase is then rendered anhydrous with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent is distilled off. After crystallization by way of toluene one obtains 15.2 g of product (yield: 70%).

The <sup>1</sup>H-NMR spectrum in CDCl<sub>3</sub>, at 200 MHz and using TMS as internal standard, shows the following:

7.77 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.62 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.41 ppm,	triplet,	2H aromatics
7.32 ppm	triplet,	2H aromatics
3.99 ppm	douplet,	4H CH <sub>2</sub>
0.25 ppm,	triplet,	2H OH.

#### Synthesis of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene

In a 100 ml flask are introduced, in nitrogen atmosphere, in order: 30 ml of tetrahydrofuran (THF), 11.3 g of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene, and 31.1 ml of CH<sub>3</sub>I.

While maintaining under agitation and operating at ambient temperature, one adds, in a period of 2 hours and 30 minutes, 4 g of NaH at 60% by weight in mineral oil, and the content is then allowed to react for 1 hour and 30 minutes.

By way of distillation one recovers the nonreacted  $\text{CH}_3\text{I}$ , and the remaining content is diluted with 100 ml of water; the resulting floating solid is filtered and dried under vacuum at 40°C. By way of ethanol crystallization one obtains 11.3 g of product (yield: 90%).

The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum in  $\text{CDCl}_3$ , at 200 MHz and using TMS as internal standard, shows the following:

7.75 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.65 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.39 ppm,	triplet,	2H aromatics
7.29 ppm	triplet,	2H aromatics
3.64 ppm	singlet,	4H $\text{CH}_2$
3.35 ppm,	singlet,	6H $\text{CH}_3$ .

Example 1

In a 500 ml cylindric glass reactor equipped with a filtering barrier are introduced at 0°C 225 ml of  $\text{TiCl}_4$ , and, while under agitation in a period of 15 minutes, 10.1 g (54 mmoles) of microspheroidal  $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \cdot 1 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  obtained as described below.

At the end of the addition, the temperature is brought to 70°C, and 9 mmoles of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene are introduced. The temperature is increased to 100°C and, after 2 hours, the  $\text{TiCl}_4$  is removed by filtration. 200 ml of  $\text{TiCl}_4$  and 9 mmoles of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene are added; after 1 hour at 120°C the content is filtered again and another (HM 5269 CA)

200 ml of  $TiCl_4$  are added, continuing the treatment at  $120^{\circ}C$  for one more hour; finally, the content is filtered and washed at  $60^{\circ}C$  with n-heptane until all chlorine ions disappear from the filtrate. The catalyst component obtained in this manner contains:  $Ti = 3.5\%$  by weight; 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene =  $16.2\%$  by weight.

The microspheroidal  $MgCl_2 \cdot 2.1 C_2H_5OH$  is prepared as follows.

48 g of anhydrous  $MgCl_2$ , 77 g of anhydrous  $C_2H_5OH$ , and 830 ml of kerosene are fed, in inert gas and at ambient temperature, in a 2 liter autoclave equipped with a turbine agitator and drawing pipe. The content is heated to  $120^{\circ}C$  while stirring thus forming the adduct between  $MgCl_2$  and the alcohol that melts and remains mixed with the dispersing agent. The nitrogen pressure inside the autoclave is maintained at 15 atm. The drawing pipe of the autoclave is heated externally to  $120^{\circ}C$  with a heating jacket, has an inside diameter of 1 mm, and is 3 meters long from one end of the heating jacket to the other.

Then the mixture is caused to flow through the pipe at a velocity of 7m/sec ca.

At the exit of the pipe the dispersion is gathered in a 5 l flask, under agitation, containing 2.5 l of kerosene, and being externally cooled by way of a jacket maintained at an initial temperature of  $-40^{\circ}C$ .

The final temperature of the emulsion is  $0^{\circ}C$ .

(HM 5269 CA)

The spherical solid product that constituted the dispersed phase of the emulsion is separated by way of settling and filtration, and then washed with heptane and dried.

All these operations are carried out in an inert gas atmosphere.

130 g of  $MgCl_2 \cdot 3 C_2H_5OH$  in the form of spherical solid particles with a maximum diameter less than or equal to 50 micron, are obtained.

The alcohol is removed from the product thus obtained at temperatures that gradually increase from 50°C to 100°C in nitrogen current until the alcohol content is reduced to 2.1 moles per mole of  $MgCl_2$ .

In a 4 liter autoclave, previously purged with gaseous propylene at 70°C for 1 hour, are introduced at ambient temperature and in propylene current 70.ml of anhydrous n-hexane containing 7 mmoles of aluminum triethyl and 4 mg of the solid catalyst component prepared as described above. The autoclave is closed, 1.7 Nl of hydrogen and 1.2 kg of liquid propylene are introduced; the agitator is put in motion and the temperature is increased to 70°C in a period of 5 minutes. After 2 hours at 70°C, the agitation is interrupted, the nonpolymerized monomer is removed, and the content is cooled to ambient temperature.

380 g of polypropylene is discharged from the autoclave, said polypropylene having a fraction insoluble in xylene at (HM 5269 CA)

25°C (X.I.) = 97.7%, and a melt index MFR/L = 4.5 g/10 min. The polymer yield is 95,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

Example 2

One proceeds as in Example 1, except that the hexane suspension introduced in the polymerization autoclave is made up as follows: 70 ml of anhydrous n-hexane, 7 mmoles of aluminum triethyl, 5.3 mg of a solid catalyst component prepared as described in Example 1, and 0.35 mmoles of dicyclopentyl- dimethoxysilane. One obtains 403 g of polypropylene having X.I. = 99% and melt index MFR/L = 4.2 g/10 min. The polymer yield is 76,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

Comparative example 1

One proceeds as in Example 1, but in this case in order to prepare the solid catalyst component one uses two aliquots equal to 9 mmoles each of 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane instead of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene. The solid catalyst component thus obtained contains: Ti = 3.6% by weight; 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane = 12.7% by weight.

The polymerization is then conducted as described in Example 1, using 5.7 mg of the above mentioned solid catalyst component. One obtains 400 g of polypropylene having X.I. = 98.0% and melt index MFR/L = 5.1 g/10 min. The polymer (HM 5269 CA)

yield is 70,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

Comparative example 2

One proceeds as in Example 2, but in this case the hexane suspension introduced in the polymerization autoclave is made up as follows: 70 ml of anhydrous n-hexane, 7 mmoles of aluminum triethyl, 7.0 mg of solid catalyst component prepared as described in Comparative Example 1, and 0.35 mmoles of dicyclopentyldimethoxysilane. One obtains 350 g of polypropylene having X.I. = 98.9% and melt index MFR/L = 5.5 g/10 min.

The polymer yield is 50,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

Example 3

In the autoclave described in Example 1, previously purged with gaseous propylene at 70°C for 1 hour, are introduced at ambient temperature in order: 4.1 g of ethylene, 1.2 l of liquid propylene, and 0.34 l of hydrogen. The agitator is put in motion, the temperature is increased to 70°C in a period of 5 minutes, and by way of a steel syringe pressurized with nitrogen one introduces a suspension composed of 10 ml of anhydrous n-hexane, 4 mmoles of aluminum triethyl, and 4 mg of a solid catalyst component prepared as described in Example 1.

The stirring is maintained for 1.5 hours at 70°C and 32.7 bar, while feeding a propylene/ethylene mixture containing 5.9% (HM 5269 CA)

moles of ethylene. At the end, the stirring is interrupted, the nonpolymerized monomers are removed, and the content is cooled to ambient temperature. One obtains 600 g of copolymer having an ethylene content of 4% by weight, X.I. = 91.6%, and an intrinsic viscosity  $[\eta] = 1.59 \text{ dl/g}$ . The copolymer yield is 150,000 g of propylene-ethylene copolymer/g of solid catalyst component.

#### Comparative example 3

Example 3 is repeated, but in this case one uses 4.1 mg of the solid catalyst component prepared according to comparative Example 1 (containing 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane instead of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene). One obtains 420 g of copolymer having an ethylene content of 3.9% by weight, X.I. = 90.7%, and intrinsic viscosity  $[\eta] = 1.55 \text{ dl/g}$ . The copolymer yield is 102,000 g of propylene-ethylene copolymer/g of solid catalyst component.

#### Example 4

Example 2 is repeated using 5.2 mg of the solid catalyst component of Example 1, but in this case the hexane suspension of the catalyst contains 0.35 mmoles of 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane instead of 0.35 mmoles of dicyclopentyldimethoxysilane. One obtains 314 g of polypropylene having X.I. = 99.0%. The polymer yield is 60,000 g of polypropylene/g of catalyst component.

#### Comparative Example 4

(HM 5269 CA)

Example 1 is repeated, but in this case to prepare the solid catalyst component one uses two aliquots equal to 9 mmoles each of 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane instead of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene. The product obtained comprises: Ti = 2.8% by weight; 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane = 14.7% by weight. Using 6.1 mg of solid catalyst component, one obtains 260 g of polypropylene having X.I. = 96.9% and melt index MFR/L = 4.9 g/10 min. The polymer yield is 42,600 g of polypropylene/g of catalyst component.

#### Comparative example 5

Example 1 is repeated, but in this case the solid catalyst component is prepared by using two aliquots equal to 9 mmoles each of 2,2-diisopentyl-1,3-dimethoxypropane instead of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene. The product contains: Ti = 2.6% by weight; 2,2-diisopentyl-1,3-dimethoxypropane = 17.6% by weight. By using 7.3 mg of solid catalyst component one obtains 332 g of polypropylene having X.I. = 95.2% and a melt index MFR/L = 5.2 g 10 min.

The polymer yield is 45,400 g of polypropylene/g of catalyst component.

#### Comparative example 6

Example 1 is repeated, but in this case the solid catalyst component is prepared by using two aliquots equal to 9 mmoles each of 2-isopropyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropane instead of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene. The product obtained (HM 5269 CA)

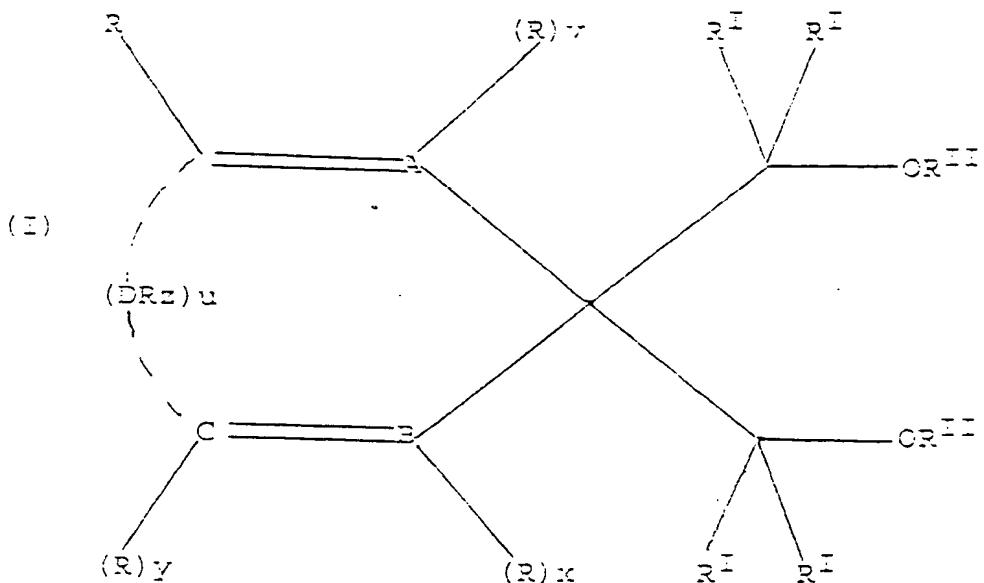
contains: Ti = 3.2% by weight; 2-isopropyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropane = 13.2% by weight. By using 6.5 mg of solid catalyst component one obtains 261 g of polypropylene having X.I. = 97.2% and melt index MFR/L = 5.9 g 10/min.

The yield is 40,200 g of polypropylene/g catalyst component.

CLAIMS

1. A solid catalyst component for the polymerization of olefins comprising a magnesium halide in active form, and, supported on the same, a titanium compound containing at least one Ti-halogen bond and an electron-donor compound selected from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure comprising 5, 6, or 7 carbon atoms, or 5-n or 6-n' carbon atoms, and respectively n atoms of nitrogen and n' heteroatoms selected from the group consisting of N, O, S and Si, where n is 1 or 2 and n' is 1, 2 or 3, said structure containing two or three unsaturations (cyclopolyenic structure) and optionally being condensed with other cyclic structures, or substituted with one or more substituents selected from the group consisting of linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and halogens, or being condensed with other cyclic structures and substituted with one or more of the above mentioned substituents which can also be bonded to the condensed cyclic structures; one or more of the above mentioned alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or alkaryl radicals and the condensed cyclic structures optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

2. The solid catalyst component of claim 1, where the carbon atoms in positions 1 and 3 in the 1,3-diether are secondary.
3. The solid catalyst component of claim 1, where the substituents in the 1,3-diether are selected from the group consisting of linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl; C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl; C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> aralkyl and alkaryl radicals; Cl and F.
4. The solid catalyst component of claim 1, where the 1,3-diether is selected from the compounds of formula:



where A, B, C and D are carbon atoms or heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S; v, x

(HM 5269 CA)

and y are 0 or 1; u and z are 0 or 1 or 2;

provided that when u = 0:

- i) A, B and C are carbon atoms and v, x and y are equal to 1; or
- ii) A is a nitrogen atom, B and C are carbon atoms, v is equal to 0 and x and y are equal to 1; or
- iii) A and B are nitrogen atoms, C is a carbon atom, v and x are equal to 0 and y is equal to 1; or
- iv) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, v and x are equal to 1 and y is equal to 0;

when u = 1:

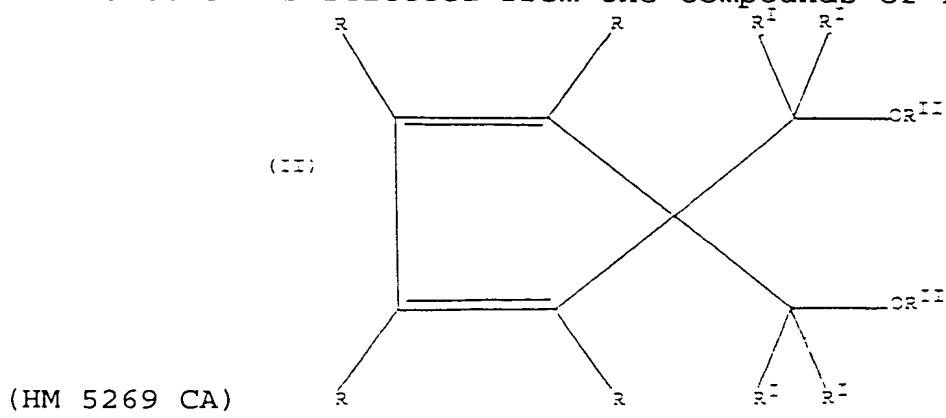
- a) A, B, C and D are carbon atoms, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 2; or
- b) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, D is an oxygen atom, v and x are equal to 1, y and z are equal to 0; or
- c) A, B and C are carbon atoms, D is an oxygen, nitrogen, sulfur, or silicon atom, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 0 when D is an oxygen or sulfur atom, equal to 1 when D is a nitrogen atom, and equal to 2 when D is a silicon atom;

when u = 2:

A, B and C are carbon atoms, D represents two carbon atoms bonded to each other by a single or double bond, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 1 when the

couple of carbon atoms D is bonded by a double bond, and equal to 2 when said couple is bonded by a single bond; radicals R and R<sup>I</sup>, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkaryl and aralkyl radicals; the R<sup>II</sup> radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with R<sup>III</sup> radicals selected from the group consisting of halogens; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to R<sup>III</sup> optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

5. The solid catalyst component of claim 4, where the 1,3-diether is selected from the compounds of formula:



where the radicals R and R<sup>I</sup>, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkaryl and aralkyl radicals; the R<sup>II</sup> radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with R<sup>III</sup> radicals selected from the group consisting of halogens; C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl radicals, linear or branched; C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> alkaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to R<sup>III</sup> optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

6. The solid catalyst component of claim 5, where the 1,3-diether is selected from the group consisting of:

1,1-bis(methoxymethyl)-cyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene;  
1,1-bis(methoxymethyl)indene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylindene;  
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenyl-2-methylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-(3,3',3"-trifluoropropyl)indene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-trimethylsilylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-trifluoromethylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-methylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclopentylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-isopropylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclohexylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butylinde;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butyl-2-methylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-7-phenylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-2-phenylindene;

9,9-bis(methoxymethyl)fluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,3-benzofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-dibenzofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-dichlorofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyclopentylfluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-difluorofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrofluorene;

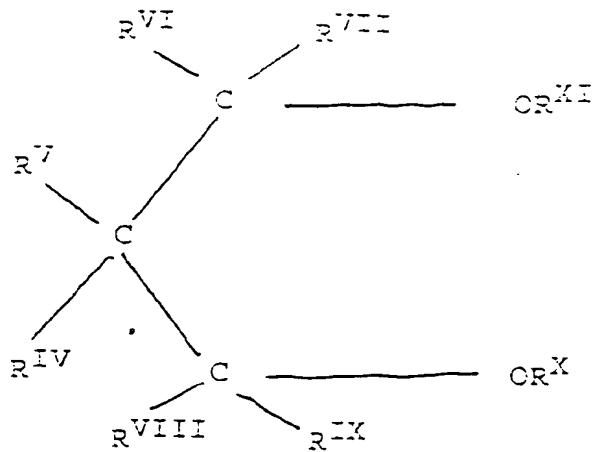
9,9-bis(methoxymethyl)-4-tert-butylfluorene.

7. The solid catalyst component of claim 4, where the 1,3-diether is selected from the group consisting of 9,9-

bis(methoxymethyl)xanthene and 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylxanthene.

8. The solid catalyst component of claim 1, where the titanium compound is selected from the group consisting of halides and halogen alcoholates.
9. The solid catalyst component of claim 8, where the titanium compound is titanium tetrachloride.
10. The solid catalyst component of claim 1, where the 1,3-diether is present in quantities ranging from 5 to 20% molar with respect to the magnesium halide.
11. The solid catalyst component of claim 1, where the Mg/Ti ratio ranges from 30:1 to 4:1.
12. A catalyst for the polymerization of olefins comprising the product of the reaction of the solid catalyst component of claim 1 with an Al-alkyl compound.
13. The catalyst of claim 12 where the Al-alkyl compound is an Al-trialkyl.
14. The catalyst of claim 12 also comprising, in addition to the Al-alkyl compound, an external electron-donor selected from the silicon compounds containing at least one Si-OR<sup>3</sup> bond, where R<sup>3</sup> is a hydrocarbon radical, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 2,6-diisopropylpiperidine, and carboxylic acid esters.
15. The catalyst of claim 12, also comprising, in addition to the Al-alkyl compound, an electron-donor selected from

the compounds having the formula



where R<sup>IV</sup>, R<sup>V</sup>, R<sup>VI</sup>, R<sup>VII</sup>, R<sup>VIII</sup> and R<sup>IX</sup> are equal or different, and are selected from the group consisting of hydrogen; linear or branched C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub> cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub> aralkyl or alkaryl radicals, provided that R<sup>IV</sup> and R<sup>V</sup> are not both hydrogen; R<sup>X</sup> and R<sup>XII</sup> have the same meaning as R<sup>IV</sup> and R<sup>V</sup> except for hydrogen, provided that when the radicals from R<sup>V</sup> to R<sup>IX</sup> are hydrogen and R<sup>X</sup> and R<sup>XII</sup> are methyl, R<sup>IV</sup> is not methyl; moreover, one or more of the radicals from R<sup>VI</sup> to R<sup>XII</sup> can be bonded to form a cyclic structure.

Milan, 2/21/1995

for HIMONT INCORPORATED

The Mandatary

Dr. Gaetano Gaverini

(HM 5269 CA)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**